

APR 2 - 1935

# ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG  
DER  
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

VON  
KARL SCHEEL

93. BAND. 11. UND 12. HEFT

MIT 45 TEXTFIGUREN

(ABGESCHLOSSEN AM 26. FEBRUAR 1935)



VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN

1935

	Seite
<b>Heinz Schmellenmeyer</b> , Studien über die Strahlung der Resonanzlinien der Natriumentladung und die Schaffung einer absoluten Lichteinheit. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Januar 1935) . . . . .	705
<b>Bengt Edlén</b> , Ergänzung zur Analyse der Atomspektren von Sauerstoff. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 16. Januar 1935) . . . . .	726
<b>R. Minkowski</b> , Die Intensitätsverteilung in druckverbreiterten Spektrallinien. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Januar 1935) . . . . .	731
<b>Hans Jaffe</b> , Eine metallische Verbindung von Lithium mit Ammoniak. Elektrische Leitfähigkeit und galvanomagnetische Effekte. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Dezember 1934) . . . . .	741
<b>W. Schaffernicht</b> , Über die Umwandlung von Lichtbildern in Elektronenbilder. (Aus dem Forschungs-Institut der AEG.) Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 17. Januar 1935) . . . . .	762
<b>Teh-hsin Kuo</b> , Berechnung der Strom- und Spannungsverhältnisse eines selbst-erregten Parallelwechselrichters. (Mitteilung aus dem Elektrophysikalischen Laboratorium des Elektrotechnischen Instituts der Technischen Hochschule München). Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 16. Januar 1935) . . . . .	769
<b>W. Kluge</b> , Beitrag zur „durchsichtigen“ Photokathode und deren Eignung für elektronenoptische Systeme. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Februar 1935) . . . . .	789
<b>Hans Reichenbach</b> , Bemerkung zu H. Blumes finiter Wahrscheinlichkeitsrechnung. (Eingegangen am 8. Januar 1935) . . . . .	792
<b>Siegfried Valentiner und Gotthold Becker</b> , Über das System Nickel-Mangan. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Januar 1935) . . . . .	795
<b>S. Flüge</b> , Zur Herleitung der Grundgleichungen der Statistik. (Eingegangen am 29. Januar 1935) . . . . .	804
<b>D. A. Jackson</b> , Das Intensitätsverhältnis der Hyperfeinstrukturkomponenten der Cäsiumlinie 4555 Å. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 14. Dezember 1934) . . . . .	809
<b>H. Barth</b> , Bemerkung zu der vorstehenden Mitteilung von Herrn D. A. Jackson. (Eingegangen am 22. Januar 1935) . . . . .	813
<b>Carl Leiss</b> , Bemerkungen zu der Arbeit: „Eine Gerätschaft für genaue Lichtabsorptionsmessungen mittels Prismenspiegelspektrometer und Thermo-element“, von Heinrich Gude. (Eingegangen am 27. Januar 1935) . . . . .	814
<b>R. Suhrmann</b> , Bemerkung zu der Arbeit: „Eine Gerätschaft für genaue Lichtabsorptionsmessungen mittels Prismenspiegelspektrometer und Thermo-element“ von Heinrich Gude in Eberswalde. (Eingegangen am 30. Januar 1935) . . . . .	815
<b>P. K. Sen-Gupta</b> , Berichtigung zu der Arbeit: Über eine Deutung der Absorptionsspektren der Moleküle . . . . .	816
<b>G. Wataghin</b> , Berichtigung zu der Arbeit: „Über die relativistische Quanten-Elektrodynamik usw.“ . . . . .	816
<b>E. Olsson</b> , Berichtigung zu der Arbeit: „Das Absorptionsspektrum des NaD“ . . . . .	816
<b>Autorenregister</b> . . . . .	817
Titel und Inhalt zum 93. Bande.	



## Studien über die Strahlung der Resonanzlinien der Natriumentladung und die Schaffung einer absoluten Lichteinheit.

Von **Heinz Schmellenmeier** in Berlin.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Januar 1935.)

A. Einleitung. — B. Experimenteller Teil. I. Apparatur: Entladungsrohr, Füllung, Dampfdruckmessung, Ofen, Strahlungsmessung. II. Ergebnisse: Eine Änderung der Stromstärke um 10% ergibt keine Änderung der Intensität der Resonanzlinienstrahlung. Eine Dampfdrucksteigerung um 1% ergibt eine Intensitätssteigerung um etwas mehr als 1%. — C. Theoretischer Teil. Diskussion der Ergebnisse: Abhängigkeit der Intensität von der Stromstärke und vom Dampfdruck. Verminderung der Intensität durch Reabsorption. — D. Zusammenfassung.

### A. Einleitung.

Es sind in letzter Zeit viele Versuche gemacht worden, Lichteinheitsnormalien einfacher Art zu konstruieren. Die Lichteinheit hat eine besondere Stellung unter den in der Physik benutzten Normalien, da für sie kein objektiver Maßstab gegeben ist. Das Licht als physiologischer Eindruck ist eine Größe, deren Beurteilung von den individuellen Eigenschaften des Beobachters stark mitbeeinflusst wird. Diese individuellen Verschiedenheiten erschweren die Herstellung einer auf objektiven Angaben beruhenden Einheit der Lichtstärke. Man verlangt eine Lichtquelle, deren Lichtstrom bei genau definierten Bedingungen einen genau angebbaren Wert hat<sup>1)</sup>. Da eine solche bisher nicht vorliegt, ist auch eine genaue Definition der Lichtstärke nicht erfolgt, sondern man hat sich mit der Angabe von Herstellungsvorschriften von Normallampen begnügt, z. B. bei der Herstellung der Hefner-Lampe.

Die nach den Vorschriften gebauten Normalien befriedigen aber nicht das Bedürfnis der Meßtechnik, denn die Genauigkeit ist von so vielen Betriebsbedingungen abhängig, daß man z. B. bei der Hefner-Lampe auch bei sorgfältigster Berücksichtigung aller äußeren Einflüsse, die Abweichungen bis zu 10% bewirken können, nicht über eine Genauigkeit von  $\pm 1\%$  kommen kann. Die Fehlerquellen sind zwar bei den Normalien genau bekannt, ihre praktische Verwertbarkeit ist aber wegen der Schwierigkeit, die Betriebsbedingungen einzuhalten, schwer möglich.

Schon lange bemüht man sich, an die Stelle der Hefner-Lampen neue Normalien zu setzen. Versuche, Glühlampen als Strahlungsnormalien zu benutzen, scheiterten an der mangelnden herstellungstechnischen Repro-

<sup>1)</sup> W. Dziobek, Elektrot. ZS. **53**, 619, 1932.

duzierbarkeit von Glühlampen. Es zeigte sich, daß man bei bester Herstellung, unter Beobachtung aller technisch möglichen Vorbedingungen, bei genau vorgeschriebenen Konstruktionsdaten, die Lichtstärke einer Glühlampe bestenfalls mit einem Fehler von  $\pm 5\%$ <sup>1)</sup> angeben kann. Zwikker<sup>2)</sup> hat zwar den Lichtstrom einer geradfädigen Glühlampe mit einer Genauigkeit von  $\pm 1,4\%$  vorausberechnet, er stützt aber seine Berechnung auf Voraussetzungen, die in einem Einzelfall gültig sein können, bei Herstellung einer größeren Anzahl von Exemplaren aber nicht einzuhalten sind. Er berechnet die Strahlungsintensität des Drahtes aus den genau bekannten Dimensionen und aus der genau bekannten Oberflächenstruktur. Diese letzte Bedingung läßt sich aber technisch bei der Herstellung mehrerer Lampen nicht reproduzieren, und gerade die Oberflächenstruktur beeinflusst die Strahlungsverteilung in stärkster Weise, denn die Kristallstruktur des Drahtes ist in jedem Stück eine andere; zwischen den Einzelkristallen befinden sich Inseln, die nicht vollkommen durchkristallisiert sind und ein anderes Strahlungsvermögen besitzen als die Kristallflächen. Eine einigermaßen genaue photometrische Messung bei der Verwendung von Glühlampen als Normallampen kann also nur vorgenommen werden, wenn man die Normalien an die Hauptnormalien anschließt. Von Zeit zu Zeit muß man sie trotzdem nacheichen, da durch Um- und Sammelkristallisation des Drahtes die Strahlungsverhältnisse verändert werden<sup>3)</sup>, besonders, wenn man sie bei hoher Stromdichte, d. h. bei hoher Farbtemperatur benutzt.

Neuerdings versucht man, die Strahlung des Hohlraumes zur Herstellung von Lichtnormalien zu benutzen. Bei der bekannten Intensitätsverteilung des schwarzen Körpers bei bekannter Temperatur kann man genügend genau die Strahlungsintensität des Hohlraumstrahlers angeben. An den verschiedenen Staatsinstituten sind Arbeiten im Gange, einen allgemein verwertbaren Hohlraumstrahler zu konstruieren. In Deutschland sind von C. Müller<sup>4)</sup>, C. Müller, H. Theissing und W. Esmarch<sup>5)</sup> und von C. Müller und R. Frisch<sup>6)</sup> Versuche gemacht worden, die von Warburg vorgeschlagene Lichteinheit zu konstruieren; vom Bureau of Standards wurde ein Hohlraumstrahler von Waidner und Burgess<sup>7)</sup> als

<sup>1)</sup> Frhr. v. Göler u. M. Pirani, Internat. III. Congress Cambridge 1931. Bericht Nr. 51. — <sup>2)</sup> C. Zwikker, Proc. Int. III. Congress Cambridge 1931 (London 1932), S. 105. — <sup>3)</sup> E. Lax u. M. Pirani, Handb. d. Phys. XIX, S. 404. — <sup>4)</sup> C. Müller, ZS. f. Beleuchtungsw. **28**, 76, 1922. — <sup>5)</sup> C. Müller, H. Theissing u. W. Esmarch, ZS. f. techn. Phys. **14**, 107, 1933. — <sup>6)</sup> C. Müller u. R. Frisch, Proc. Int. III. Congress Saranica Inn 1928, S. 1125. — <sup>7)</sup> C. W. Waidner u. G. K. Burgess, Electr. World **52**, 652, 1908; I. G. W. **52**, 289, 1909.

Normaltype vorgeschlagen, und Wensel, Roeser, Barbrow und Caldwell<sup>1)</sup> arbeiten an der technischen Ausgestaltung desselben. In Frankreich hat Ribaud<sup>2)</sup> auf Anforderung des Comité français de l'Éclairage einen schwarzen Körper hergestellt.

Die Herstellungsmöglichkeit eines Hohlraumstrahlers ist durch das verwendbare Material bedingt. Bei den hohen benutzten Temperaturen ist es schwer, geeignetes Material zu finden. Außerdem kann man nur kleine leuchtende Flächen benutzen. Bei der Benutzung größerer Flächen müßte man den Strahler sehr vergrößern, weil sonst der Fehler, der durch das Loch in der Wand des Hohlraumstrahlers mit eingeht, zu groß wird. Dziobek<sup>3)</sup> wies in einem Vortrag darauf hin, daß bei all diesen Versuchen noch nicht der Wunsch erfüllt ist, eine Strahlungsquelle zu besitzen, die ohne Anschluß an festgelegte Normalien einen von vornherein aus den gegebenen elektrischen Daten angebbaren Lichtstrom besitzt.

Um die geschilderten Schwierigkeiten bei der Konstruktion von Lichteinheitsnormalien zu umgehen, sind Versuche gemacht worden, die Strahlung von elektrischen Gasentladungen für Strahlungsnormalien zu benutzen<sup>4)</sup>. Gasentladungen haben den Vorteil, daß die Intensität einzelner Linien der positiven Säule unter geeigneten Bedingungen in weiten Grenzen unabhängig von den Betriebsbedingungen ist. Ein wesentlicher Vorteil ist z. B. die bekanntlich viel größere Unabhängigkeit der Strahlungsintensität vom Entladungsstrom als bei Glühlampen. Während die Strahlung der Glühlampen, die fast der des schwarzen Körpers entspricht, nach dem Stefan-Boltzmannschen Gesetz der vierten Potenz der Temperatur proportional ist, also von Stromschwankungen sehr stark abhängig ist, zeigt die Strahlungsintensität von Gasentladungen eine viel geringere Abhängigkeit vom Strom. Bei Glühlampen kann man als einfache Handregel angeben:

$$1\% \text{ Stromschwankungen} \sim 5\% \text{ Lichtstromschwankung}^5).$$

Beim schwarzen Körper ergibt eine Temperaturschwankung von 1% eine Änderung des Lichtstromes um 4%. Bei Gasentladungslampen beruht die Unabhängigkeit des Lichtstromes vom Dampfdruck in der Beobachtungsrichtung von den Betriebsbedingungen darauf, daß bei genügend dicker beobachteter Entladungsschicht für die zu messenden Linien (z. B. Resonanzlinien) die Entladungsschicht schon undurchsichtig ist. Experimentell

<sup>1)</sup> H. T. Wensel, W. F. Roeser, L. E. Barbrow u. F. R. Caldwell, *Bur. of Stand. Journ. of Res.* **6**, 1103, 1931. — <sup>2)</sup> G. Ribaud, *Rev. d'optique* **12**, 289, 1933. — <sup>3)</sup> W. Dziobek, a. a. O. — <sup>4)</sup> P. G. Nutting, *Bull. Bur. Stand. Res.* **4**, 89, 1907; Frhr. v. Göler u. M. Pirani, a. a. O. — <sup>5)</sup> Frhr. v. Göler u. M. Pirani, a. a. O.



hat sich gezeigt, daß eine Temperaturerhöhung um 1% eine Lichtstromänderung von 1% hervorruft.

Diese Tatsache kann man sich kurz so erklären, daß bei genügend tiefer Schicht ein Strahlungsquant von einem weit hinten liegenden strahlenden Atom bei dem Durchlaufen der Schicht wenigstens einmal absorbiert wird, es also bei der Beobachtung erscheint, als ob es nur von dieser Stelle der Absorption ausgestrahlt würde. Dann bewirkt eine geringe Erhöhung des Gasdruckes nur noch eine Linienverbreiterung und die durch die Schicht gestrahlte Intensität wird etwas größer. (Genaue Überlegungen über diese Fragen siehe Abschnitt C). Eine kleine Änderung der Stromstärke verändert die Intensität einzelner Linien nur sehr wenig.

Die oben angeführten Versuche an Gasentladungslampen wurden mit Helium gemacht. Da die sichtbaren Linien des Heliumspektrums aber sehr verschiedenen Niveaus des Termschemas angehören, ist ihre Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen sehr verschieden und darum hatte der Versuch nicht den gewünschten Erfolg. Viel besser eignet sich eine Entladung, bei der möglichst nur Linien von ungefähr derselben Lage im Termschema — z. B. Resonanzlinien — verwandt werden. Für diesen Zweck kommt besonders Natrium in Betracht, da seine Resonanzlinien im Sichtbaren liegen.

Natrium wird seit einigen Jahren in der Leuchtröhrenindustrie verwendet<sup>1)</sup>; die Herstellungstechnik der Na-Lampen ist besonders durchgebildet, so daß von vornherein zu erwarten war, daß Natriumlampen experimentell gute Ergebnisse zeigen würden. Bei Natrium sind die stärksten sichtbaren Linien die Resonanzlinien  $D_{1,2}$ . Die anderen sichtbaren Linien entsprechen im Termschema des Na Übergängen zwischen höheren Niveaus und sind sehr schwach (bei technischen Na-Röhren entfallen 98% der sichtbaren Strahlung auf die D-Linien). Diese fast vollständige Monochromasie macht die Entladung für die Benutzung als Normallampe besonders geeignet.

Die Bedingungen der Anregung der Resonanzlinie in einer Gasentladung sind gut bekannt. Auch theoretisch kann man einiges über die Strahlung der Resonanzlinien sagen, so daß also die Verhältnisse der Entladung hier einigermaßen übersichtlich liegen (darüber siehe den theoretischen Teil dieser Arbeit).

An einer großen Reihe von Natriumlampen, wie sie serienmäßig für Beleuchtungszwecke hergestellt werden, wurden in der Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung Messungen gemacht. Da die Dimensionen der

<sup>1)</sup> M. Pirani, *Elektrot. ZS.* **51**, 889, 1930; M. Reger, *ZS. f. Instrkde.* **51**, 472, 1931; G. Holst, *de Ingenieur* **48**, 75, 1933.

Röhren sehr gut übereinstimmten, und die Schichtdicke auch genügend groß war, konnten diese Röhren zu Vorversuchen benutzt werden. Es wurde an ihnen bei gleichen Betriebsbedingungen eine Übereinstimmung der Leuchtdichte von  $\pm 10\%$  gefunden. Diese noch ziemlich starke Abweichung der verschiedenen Röhren voneinander ist sicher zu erklären aus der nicht genügend genauen Dampfdruckbestimmung.

Die Ergebnisse zeigten aber doch, daß es möglich sein müßte, eine sehr viel größere Genauigkeit zu erzielen und dabei die vorher geforderten Bedingungen der Unabhängigkeit von Stromstärke und Dampfdruck zu erfüllen. Die theoretischen Vorbedingungen schienen auch erfüllt zu sein, es ließ sich allerdings auf Grund der Theorie nicht voraussehen, bei welchem Wert von Stromstärke und Dampfdruck diese Unabhängigkeit auftreten würde, jedoch schien nach den Vorversuchen der Fall nahezu erreicht bei etwa  $0,5 \text{ Amp./cm}^2$  und einem Na-Dampfdruck von etwa  $10^{-2} \text{ mm Hg}$ . Um die Genauigkeit zu steigern und die Bedingungen reproduzierbar einstellen zu können, wurde nach den orientierenden Vorversuchen dazu übergegangen, eine besondere Röhrenform zu konstruieren, die allen Anforderungen gerecht wurde.

## B. Experimenteller Teil.

### I. Beschreibung der Apparatur.

1. *Entladungsrohr.* Die Versuche wurden angestellt mit Röhren aus dem in der Stud. Ges. f. elektr. Beleuchtung benutzten natriumfesten Borosilikatglas. Das Glas ist sehr beständig gegen Na; bei den benutzten Temperaturen von etwa  $300^\circ \text{C}$  wurde es zwar langsam gebräunt, die Absorption der D-Linien betrug aber nach etwa 30 Stunden Betrieb in diesem Temperaturgebiet nur etwa 4%. Da die Messungen aber nur eine Betriebsdauer von etwa 8 Stunden benötigten, kann man den Fehler der Strahlungsmessung, der auf der Bräunung des Glases beruht, während der Meßdauer vernachlässigen.

Die Konstruktion des Rohres zeigt Fig. 1. Es wurde der Länge nach durch das Rohr beobachtet. Schwierigkeiten bereitete die Herstellung eines sauberen, schlierenfreien Fensters, das sich bei mehreren Röhren reproduzieren ließ. Aus dem Na-festen Glas lassen sich keine planen Scheiben herstellen und aufschmelzen, und rund ausgeblasene bzw. eingesaugte Fenster sind nicht schlierenfrei und lassen sich nie gleichmäßig herstellen. Es wäre vielleicht möglich gewesen, das Fenster weit vom Entladungsteil des Rohres zu entfernen und dann aus Scheiben aus normalem Thüringer Glas herzustellen; diese Konstruktion hätte aber bedingt, daß die un-

angeregte, absorbierende Dampfschicht des Na sehr lang geworden wäre, und hätte im Aufbau sehr große Schwierigkeiten bereitet, da dann im dauernden Gasstrom hätte gearbeitet werden müssen. Es wurde deshalb eine andere Methode gewählt: das Fenster wurde so gebildet, daß ein 20 mm langes Stück eines von der Glashütte bezogenen glatten Rohres von 20 mm Durchmesser auf beiden Seiten zugeschmolzen wurde. An die eine Zylinderseite wurde ein konischer Ansatz angeblasen. Der gegenüberliegende Zylindermantel stellte das Fenster dar (siehe die Nebenfigur zu Fig. 2).

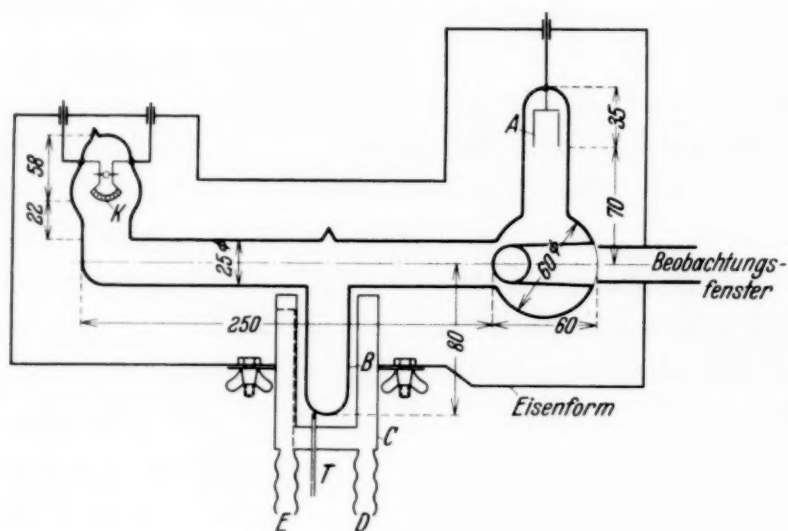


Fig. 1.

Dieser Ansatz wurde in die kugelförmige Erweiterung des Entladungsrohres hineingestülpt und verschmolzen. Da für alle Röhren Glas von demselben Rohr benutzt wurde, und außerdem alle Ansätze von derselben Seite angeblasen wurden, konnte eine sehr gute Gleichmäßigkeit der Fenster erzielt werden<sup>1)</sup>. Die Fenster wurden möglichst weit in die Entladung hinein verlegt, so daß sie von der positiven Säule der Entladung umspült wurden, damit einerseits durch die starke Erhitzung durch die Entladung ein Beschlagen des Fensters mit metallischem Na verhindert wurde, andererseits aber war beabsichtigt, die *D*-Linien möglichst selbstumkehrfrei zu erhalten. Es sei schon hier erwähnt, daß diese Erwartung nicht in Erfüllung ging, daß vielmehr die sehr dünne, relativ wenig angeregte Dampfschicht am Fenster genügte, die Linienmitte fast restlos zu absorbieren.

Die Abmessungen des Rohres sind aus der Fig. 1 ersichtlich. *K* ist eine Oxydkathode, wie sie in der Stud. Ges. f. elektr. Beleuchtung für

<sup>1)</sup> Nachträgliche Versuche mit mehreren gleichartigen Fenstern zeigten, daß die Fehler durch die Ungleichmäßigkeit untereinander ungefähr  $\pm 2\%$  betragen.



Na-Röhren benutzt wird. Um eine Überhitzung der Glaswand in der Nähe der Kathode zu verhindern, wurde das Rohr etwas aufgeweitet. Die Anode A bestand aus einem Nickelbecher von 15 mm Durchmesser und 20 mm Höhe. Sie war 70 mm vom Beobachtungsfenster entfernt, um jede Inhomogenität der Entladung, die durch die anodischen Entladungsteile hervorgerufen wird, von der Beobachtung auszuschalten. Fig. 2 zeigt eine Photographie der Röhre.

Um die Einschmelzungen der Stromzuführungen bei der hohen Temperatur nicht übermäßig zu beanspruchen, wurden die beiden Zuführungen

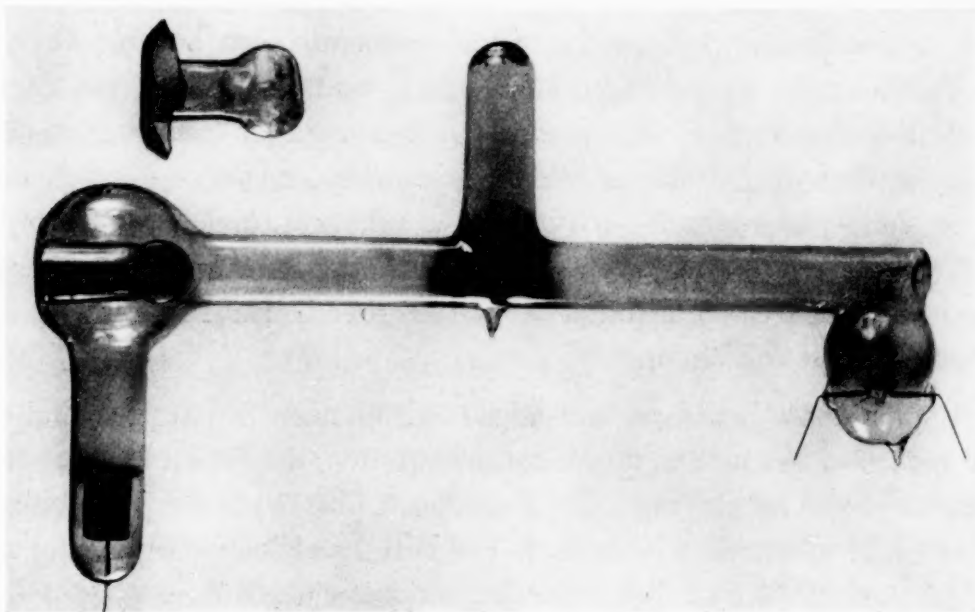


Fig. 2.

der Kathode auf die beiden gegenüberliegenden Seiten des Rohres gelegt. Die Röhren hielten so die hohe Temperatur aus<sup>1)</sup>).

Die Kathode wurde mit 6 Volt und 1,6 Amp. geheizt. Die Röhre brannte an 440 Volt. Sie zündete selbständig bei den benutzten Temperaturen.

*2. Füllung.* Die Röhren wurden unter Beobachtung aller Vorsichtsmaßregeln gepumpt. Sie wurden, bevor das Natrium in das Innenrohr gelangte, etwa 1 Stunde lang unter dauerndem Pumpen bei einem Druck von  $10^{-6}$  mm Hg in einem Gasofen bei 400° C erhitzt, um alle Gasreste von der Glaswand zu entfernen. Eine noch weitere Erhöhung der Temperatur gestattete das Glas, das in fabrikmäßig hergestellten Na-Röhren etwa

<sup>1)</sup> Für zahlreiche glastechnische Ratschläge danke ich Herrn Glasinstrumentenmachermeister Hagen.

300° C heiß wird, nicht, da es bei höherer Temperatur von Spuren von Na-Dampf gebräunt wird und dabei an der Innenfläche feine Haarrisse zeigt. Nachdem das Natrium in das Rohr destilliert war, wurden die Röhren mehrmals durch Neonentladungen von mehreren Millimetern Druck nochmals gereinigt, bis das Gas auch bei längerem Betrieb sauber blieb, und keine Spuren von Verunreinigungen mehr im Taschenspektroskop sichtbar waren. Das Neon wurde benutzt aus den von der Linde A. G. bezogenen 1 Liter-Kolben. Nachdem das Rohr sauber war, wurde das Gas bis zu einem Druck von 0,1 mm Hg abgepumpt und das Rohr abgezogen. Diese Säuberung war notwendig, da geringe Verunreinigungen auf die Leuchtdichte einen großen Einfluß haben: eins der Rohre mußte aus äußeren Gründen über Nacht an der Pumpleitung bleiben; da die flüssige Luft, mit der das Quecksilber der Pumpe und Verunreinigungen ausgefroren wurden, über Nacht verdampfte, konnten wieder Verunreinigungen — anscheinend Spuren von Wasserdampf — in das Rohr gelangen, und die sonst blanke Oberfläche des Na wurde leicht stumpf. Dieses Rohr wurde probeweise untersucht, und zeigte eine nur etwa halb so große Leuchtdichte wie die sehr sauber gepumpten Röhren.

Die bei den endgültigen Messungen auftretenden Streuungen sind aber wohl nicht auf Verunreinigungen zurückzuführen, da Verunreinigungen die Lichtstärke nur herabsetzen, die Streuungen aber auch für jedes einzelne Rohr sowohl unterhalb wie oberhalb der Mittelwertskurve liegen, und zwar unregelmäßig verteilt im Laufe der Betriebszeit einer Röhre.

Nach den Messungen der Stud. Ges. f. elektr. Beleuchtung und anderer Autoren hatte sich ergeben, daß die Strahlungsintensität des Na abhängig ist von der Art des Grundgases. Die größte Leuchtdichte erhält man bei Neonfüllung. Aus eigenen Versuchen konnte festgestellt werden, daß außerdem die Intensität zunimmt mit fallendem Edelgasdruck. Es wurde auf Grund dieser Kenntnisse nicht weiter untersucht, welches Edelgas den günstigsten Einfluß auf das gewünschte Ergebnis hat, sondern von vornherein Ne gewählt. Der niedrige Gasdruck von 0,1 mm Hg Ne gefährdete zwar die Glaswand und die Elektrode, wurde aber mit Rücksicht auf eine genaue Dampfdruckmessung so niedrig gewählt.

*3. Dampfdruckmessung.* Besondere Schwierigkeiten bereiteten beim Betrieb der Röhren die Na-Dampfdruckmessungen. Orientierende Versuche, einfach die Temperatur der Glaswand an der kältesten Stelle der Glaswand mit Thermoelement oder Thermometer zu messen, wie es in vielen in letzter Zeit veröffentlichten Messungen an Na gemacht worden ist, ergaben nicht

die notwendige Genauigkeit. Es wurde deshalb die in der Leuchtröhrentechnik übliche Methode verwendet<sup>1)</sup>.

Das metallische Natrium lag in dem Ansatz B. Das Rohr befand sich in einem elektrischen Ofen (siehe Abschnitt I, 4). Damit das ganze Rohr eine möglichst gleichmäßige Temperatur hatte, wurde es in eine weite Eisenform (siehe Fig. 1) eingebettet. Die Zwischenräume zwischen Rohr und Form wurden mit langfaserigen Messingspänen und Eisenstangen gefüllt, um den Temperatenausgleich zu beschleunigen. Die Temperatur des Ansatzes B sollte niedriger sein als der übrige Teil des Rohres, da hier das Na lag und der Dampfdruck sich nach der Temperatur der kältesten Stelle einstellt. Deshalb befand sich der Ansatz B in einem Extragefäß C aus Messing, das von einem Luftstrom gekühlt wurde, der bei D ein- und bei E austrat. (Der Luftstrom wurde von der Hausdruckluftleitung geliefert.) Durch die Luftkühlung des Gefäßes war es möglich, die Temperatur im Ansatz immer 30 bis 50° unter der des Rohres zu halten. Es zeigte sich, daß auch, nachdem das Rohr lange Zeit auf hoher Temperatur gehalten war, das Na sich immer wieder restlos in dem Ansatz befand; an der Stelle, an der sich das Na ansammelte, wurde mit einem Eisen-Konstantan-Thermoelement *T* die Temperatur der Glaswand gemessen. Um eine möglichst gute Diffusion des Natriums zu gewährleisten, wurde das Rohr nur mit 0,1 mm Ne gefüllt. Es war nicht möglich, ganz ohne Edelgas zu arbeiten, da die Elektroden bei dem niedrigen Na-Dampfdruck zu stark zerstäuben und die Glaswand zu stark erhitzen, so daß Gefahr bestand, daß die Glaswand zerstört wurde. Die Diffusion im elektrischen Felde, die der Temperaturdiffusion entgegenwirkt, und das Natrium zur Kathode transportiert hätte, wurde dadurch verhindert, daß das Rohr nur immer sehr kurze Zeit während der Messung eingeschaltet wurde.

**4. Ofen.** Der elektrische Ofen bestand aus einem doppelwandigen Eisenkasten. Die Abmessungen des inneren Hohlraumes waren  $25 \times 40 \times 50 \text{ cm}^3$ ; die Wandstärke betrug 5 cm. Der Boden und der aufschraubbare Deckel waren von derselben Stärke. Alle fünf inneren Seiten des Kastens sowie die Innenseite des Deckels waren mit Asbestpappe beklebt und diese mit dem Heizdraht bewickelt. Bei 300° C nahm der Ofen etwa 3,5 kW auf. Die Zwischenräume zwischen den beiden Ofenwänden wurden mit Kieselgur ausgefüllt.

<sup>1)</sup> In letzter Zeit hat Druyvesteyn (M. J. Druyvesteyn, Phys. ZS. **33**, 822, 1932; M. J. Druyvesteyn u. N. Warmoltz, Phil. Mag. **17**, 1, 1934) mit dieser Methode Messungen an Na gemacht.



Der Ofen enthielt Öffnungen 1. zur Beobachtung und Messung, 2. für die Zuführungsdrähte für die Heizung und die Betriebsspannung, 3. für die Durchführung der Luftkühlung und der Thermoelemente. Die Konstanz der Temperatur war sehr gut. Der Ofen braucht zwar etwa 2 Stunden, um sich auf die notwendige Temperatur aufzuheizen, ist dann aber vollkommen unabhängig von äußeren Einflüssen. Es ist nur nicht möglich, die zusätzliche Temperaturerhöhung beim Brennen des Na-Rohres schnell auszugleichen. Wie oben bereits angegeben, konnte das Rohr nur immer kurzzeitig brennen, da durch die Diffusion der Ionen im elektrischen Felde sonst die Dampfdruckmessung verfälscht worden wäre. Durch diese kurze Benutzung der Röhre wurden aber plötzlich ungefähr 50 Watt zusätzlicher Energie frei, die die Temperatur im Ansatz B bei etwa 5 Minuten Betrieb des Rohres um 1 bis 2° erhöhten. Es mußte also immer zwischen zwei Messungen eine Pause von mehreren Minuten eingelegt werden, bis die Temperatur sich wieder ausgeglichen hatte.

Zusammenfassend seien noch einmal kurz die wesentlichen Punkte erwähnt, die bei der Konstruktion beobachtet werden müssen:

1. Herstellung möglichst gleichmäßiger Fenster,
2. Benutzung eines Ansatzes am Entladungsrohr, in dem sich das metallische Natrium befindet, und der kälter ist als der Entladungsteil; Messung des Dampfdruckes durch Messung der Temperatur der kältesten Stelle; möglichst niedriger Edelgasdruck.
3. Benutzung eines ausreichend langen Entladungsrohres, um bei den benutzten Na-Drucken eine möglichst undurchsichtige Schicht zu erhalten.
4. Kurzzeitiger Betrieb des Rohres, so daß die Diffusion der Ionen im elektrischen Felde immer durch die Temperaturdiffusion der Atome rückgängig gemacht wird.
5. *Strahlungsmessung.* Die Prüfung der Konstanz derselben, sowie verschiedener Röhren erfolgte durch Messung der gesamten sichtbaren Strahlung. Da aber die sichtbare Strahlung zu 98 % aus *D*-Linien besteht, konnte auf die Beobachtung der verschiedenen Intensitätsverteilung der anderen sichtbaren Linien in Abhängigkeit von dem Dampfdruck und der Stromstärke verzichtet werden.

Die Gesamtstrahlung der Röhren wurde mit einer Selensperrschichtzelle der Süddeutschen Apparate-Fabrik Nürnberg gemessen. Die Zelle ist bei 7000 Å schon praktisch unempfindlich, so daß die starken ultraroten Na-Linien nicht mitgemessen werden. Da sie aber etwas temperaturabhängig ist, wurde sie durch ein  $\text{CuSO}_4$ -Filter vor der ultraroten Strahlung des

Ofens und der Na-Strahlung  $\lambda = 8195/8183 \text{ \AA}$  und  $\lambda = 11382/11404 \text{ \AA}$  geschützt. Das  $\text{CuSO}_4$ -Filter wurde durch eine eng anliegende Küvette, die von Wasser durchflossen wurde, gekühlt. Die Ablesung erfolgte mit einem Siemens Türmchengalvanometer mit einer Stromempfindlichkeit von  $5,8 \cdot 10^{-7} \text{ Amp. pro Skalenteil bei 75 Skalenteilen Vollausschlag}$ . Die Zelle wurde nur zu Relativmessungen benutzt. Ihre Konstanz wurde öfter durch eine seitwärts aufgestellte genau einstellbare Kinoprojektionslampe geprüft.

Die Messung erfolgte so, daß bei einer beliebigen Temperatur des Ofens das Rohr eingeschaltet wurde bei der kleinsten gemessenen Stromstärke (0,5 Amp.). Sofort nach erfolgter Ablesung wurde die nächsthöhere Stromstärke eingestellt und das Rohr abgeschaltet. Nach einigen Minuten, nachdem die Temperatur sich wieder ausgeglichen hatte, wurde wieder eingeschaltet und die nun eingestellte Stromstärke gemessen usw. Wenn alle sechs Stromstärken (0,5, 0,8, 1,0, 1,2, 1,5, 1,8) durchgemessen waren, wurde die Ofentemperatur erhöht. Eine Meßreihe dauerte ungefähr 8 Stunden. Die Messung erstreckt sich auf das Dampfdruckgebiet von  $2 \cdot 10^{-3}$  bis  $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mm Hg}$ . Bei kleineren Dampfdrücken konnte nicht gemessen werden, da die Glaswand gefährdet war durch die Überhitzung infolge des Energieverbrauches an der Kathode durch den hohen Kathodenfall. Besonders bei dem niedrigen Edelgasdruck von 0,1 mm Ne war der Kathodenfall bei kleinen Stromstärken sehr hoch. Die Messung bei höheren Natriumdrücken war nicht möglich, da das Glas die hohe Temperatur nicht aushielt, ohne stark zu bräunen. Die Röhren wurden zwar bei  $400^\circ \text{ C}$  ausgeheizt, aber einen längeren Betrieb während der Meßreihe bei dieser hohen Temperatur vertrug das Glas nicht. Der Dampfdruck stellt sich ein nach der Temperatur des gekühlten Ansatzes, da aber die Temperatur des Entladungsrohres selbst ungefähr  $50^\circ$  höher sein sollte, war die Grenze der Temperatur gerade erreicht.

## II. Ergebnisse.

Die Versuche haben ergeben, daß die gesuchte Übereinstimmung mehrerer gleichgebauter Röhren zu erzielen ist, und zwar mit einer Genauigkeit von  $\pm 2\%$ . Es sind zweimal zwei Röhren gebaut worden, die diese Übereinstimmung zeigten. Die beiden Röhrenpaare waren voneinander konstruktiv etwas verschieden, so daß sie nicht miteinander vergleichbar waren, jedoch zeigte jedes Paar für sich die Übereinstimmung. Zu den zuletzt gemessenen Röhren (Rohr 16 und 17) gehört noch eine dritte Röhre (Nr. 15), von der drei Meßwerte aufgenommen wurden; das Rohr wurde

aber aus äußeren Gründen zerstört, so daß es nicht mehr weiter gemessen werden konnte. In Fig. 3a bis 3c sind die Meßwerte dieses letzten Paares sowie die drei Werte des zerstörten Rohres eingetragen. Es sind aufgetragen für eine bestimmte Stromstärke die relativen Intensitäten in Abhängigkeit vom Dampfdruck. Die ausgezogene Linie ist die aus den Meßwerten gemittelte Kurve. Die gestrichelten Linien sind die am weitesten zulässigen Abweichungen von  $\pm 2\%$ .

Man sieht, daß die Meßwerte alle innerhalb des zulässigen Bereiches liegen. Am günstigsten ist die Kurve für 1,5 Amp., da hier die Abweichungen vom Mittelwert am kleinsten sind.

Deutlich zu sehen ist, daß die Streuungen beider Röhren unsystematisch um den Mittelwert herum liegen, daß also die Streuungen in kleinen unsystematischen Änderungen des Lichtstromes jedes einzelnen Rohres begründet sind. Über die Gründe, die diese Streuungen wahrscheinlich hervorrufen, und wie sie vielleicht behoben werden können, siehe den folgenden Abschnitt.

Die gewünschte relative Unabhängigkeit von der Stromdichte ist sehr gut realisiert. In Tabelle 1 sind zwei Beispiele gegeben für die Unabhängigkeit der Lichtstärke von der Stromstärke, bei konstantem Dampfdruck.

Tabelle 1.

Dampfdruck	Stromstärke	Relative Lichtstärke
$3,3 \cdot 10^{-3}$ mm	0,8	61,0
	1,0	62,0
	1,2	62,3
	1,5	62,0
$1,1 \cdot 10^{-2}$ mm	0,8	72,4
	1,0	72,8
	1,2	72,4
	1,8	71,6

Dieses Verhalten ist im Dampfdruckgebiet zwischen  $2,5 \cdot 10^{-3}$  und  $1,3 \cdot 10^{-2}$  das gleiche, so daß also auf kleine Ungenauigkeiten bei der Strommessung keine Rücksicht genommen zu werden braucht.

Die Messung der absoluten Intensität der D-Linienstrahlung bei 1,5 Amp. und  $7 \cdot 10^{-3}$  mm ergab eine Lichtstärke von 79,5 HK bei einer leuchtenden Fläche von  $0,79 \text{ cm}^2$ , d. h. eine Leuchtdichte von  $101 \text{ HK/cm}^2$ . Die Messung erfolgte mit einer absolut geeichten Selensperrschichtzelle.

Um die monochromatische Strahlung der Na-Entladung zur Photometrierung von weißen oder andersfarbigen Lichtquellen zu benutzen,



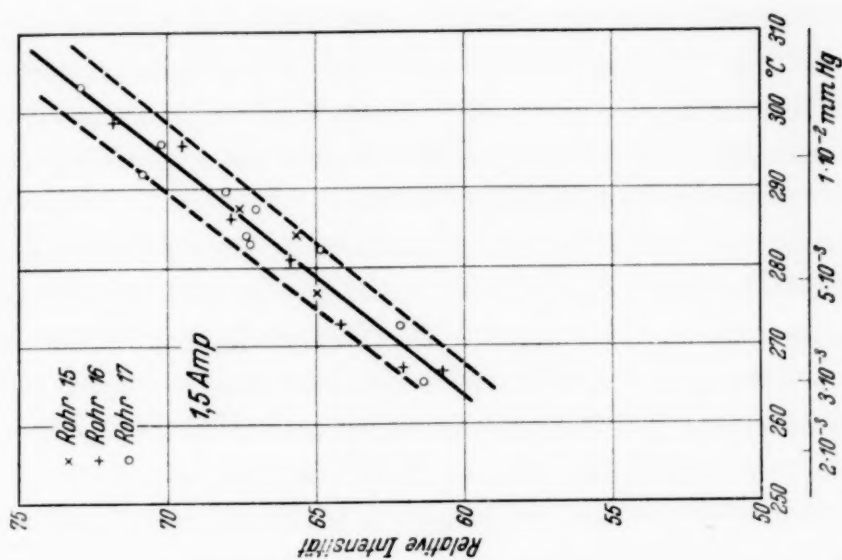


Fig. 3 e.

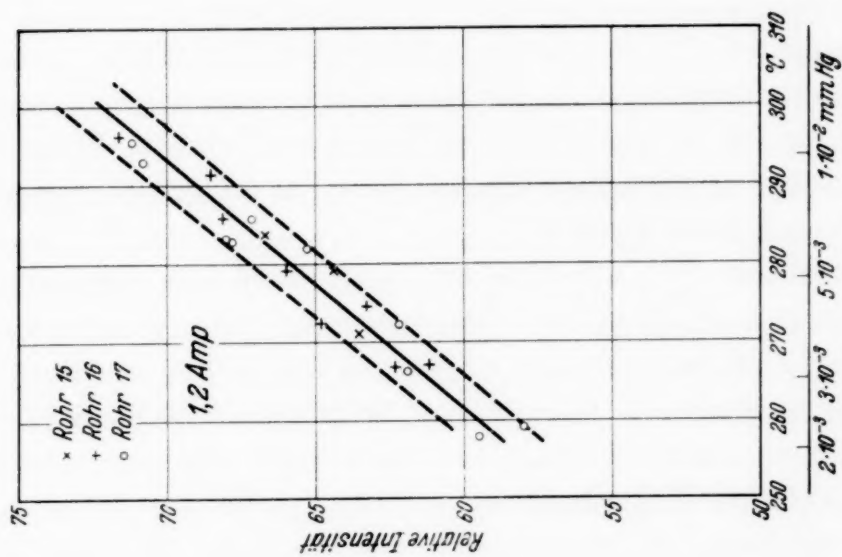


Fig. 3 b.

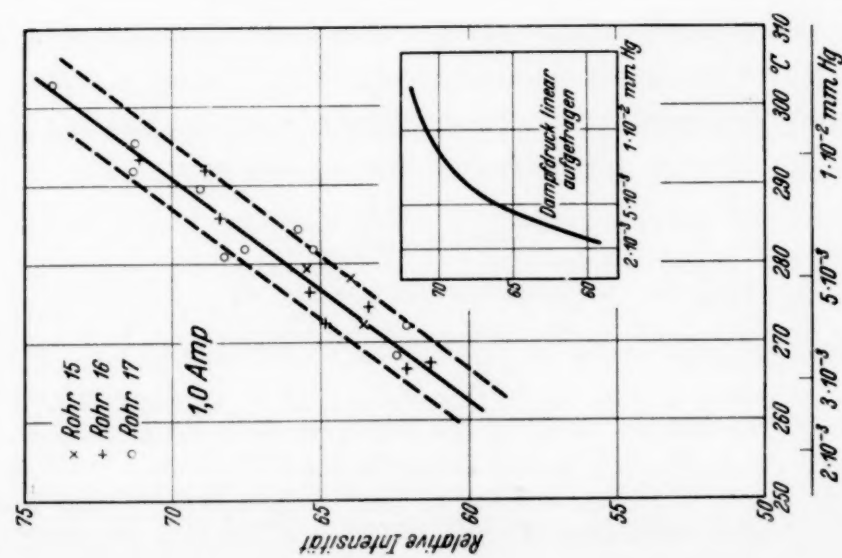


Fig. 3 a.

kann mit verschiedenen Methoden gearbeitet werden<sup>1)</sup>. Ein subjektiver Vergleich ist mit Gleichheitsphotometer und einem vorgeschalteten Filter oder mit Flimmerphotometer möglich; besser zur Vergleichung verschiedenfarbiger Lichtquellen eignet sich die Benutzung von Photozellen mit genau bekannter spektraler Empfindlichkeitskurve.

Nach den bei den Messungen gemachten Erfahrungen läßt sich sicher noch die erreichte Genauigkeit verbessern, wenn man verschiedene technische Bedingungen noch sauberer erfüllt. Die wesentliche Schwierigkeit scheint das Glas darzustellen. Hierbei ist einerseits zu berücksichtigen, daß die im Laufe des Betriebes des Rohres eintretende leichte Bräunung doch Anlaß gibt zu einer geringen Fälschung des Meßresultates, andererseits läßt sich bisher nicht prüfen, ob bei der Bräunung nicht geringe Spuren von Verunreinigungen aus dem Glase treten, die die Lichtstärke schon beeinflussen. Vielleicht kann man später ein Glas verwenden, das von Na-Dampf bei den hohen benutzten Temperaturen noch weniger angegriffen wird. Eine weitere Verbesserung kann durch größere Gleichmäßigkeit der Beobachtungsfenster bei der Herstellung mehrerer Röhren erzielt werden. Wenn man erst aus natriumfestem Glas plane Fenster herstellen kann, läßt sich sicherlich auch hier noch weiterkommen.

Eine größere Genauigkeit könnte auch durch eine Verbesserung der Meßeinrichtung erzielt werden. Die Genauigkeit der benutzten S. A. F.-Sperrschichtzelle kann auch nur mit  $\pm 2\%$  bewertet werden. Ob die Streuung der erhaltenen Meßwerte auf Streuung der Lichtstärke oder auf Ungenauigkeiten der Zelle zurückzuführen sind, konnte hier nicht entschieden werden. Wahrscheinlich aber ist, da eine sorgfältige Kontrolle mit einer Glühlampe ausgeübt wurde, der Fehler der Meßmethode klein. Die bei photometrischen Messungen bei visueller Beobachtung bestenfalls erzielbare Genauigkeit beträgt  $\pm 1\%$ . Um diese Genauigkeit zu erzielen, muß man jedoch 50 bis 60 gleichwertige Messungen machen. Eine Vereinfachung und Verbesserung der Messung kann man also nur bei objektiver Messung — vielleicht mit Vakuumzellen — erreichen.

### C. Theoretischer Teil.

Eine einwandfreie rechnerische Erfassung der Probleme der Gasentladung, die über eine nullte Näherung hinausgeht, ist heute noch nicht

<sup>1)</sup> W. Dziobek, a. a. O.; L. S. Ornstein u. H. C. Burger, ZS. f. Phys. **76**, 777, 1932; L. S. Ornstein, W. J. H. Moll u. H. C. Burger, Objektive Spektralphotometrie. Braunschweig, Verlag Vieweg & Sohn, Akt.-Ges., 1932; M. Pirani u. O. Reeb, Arch. f. techn. Messen **1**, Lief. **9**, Teil 44/34, 1932; M. Pirani, D. Phys. in regelm. Berichten **2**, 127, 1934.

möglich. Die Elementarprozesse, welche die positive Säule aufbauen, sind sehr zahlreich und können als Funktionen der einzelnen Parameter in geschlossener Form nur schwer dargestellt werden. Aus diesem Grunde ist es meist nur möglich, ein qualitatives Modell einer bestimmten Erscheinung der Entladung zu entwerfen. Dieses Modell gestattet aber oft, die Vorgänge des Plasmas qualitativ zu verstehen und es erlaubt in vielen Fällen — unter Beobachtung der gemachten einschränkenden Bedingungen — erstaunlich gut realisierbare Voraussagen zu treffen.

Diese Arbeit entstand auch auf Grund solcher Überlegungen, die darauf führten, daß der Lichtstrom der positiven Säule in weiten Grenzen von der Stromstärke und in gewissem Sinne auch von dem Dampfdruck unabhängig sein müßte. Das Experiment bestätigte diese Vermutung. Es sollen im folgenden diese Überlegungen angeführt und die Resultate diskutiert werden.

*1. Abhängigkeit der Intensität von der Stromstärke.* Die positive Säule der Gasentladung ist ein Gemisch von verschiedenen „Gasen“<sup>1)</sup>, von Elektronen, normalen unangeregten Atomen, angeregten Atomen, Ionen und Lichtquanten. Diese befinden sich im Energieaustausch miteinander. Die Energie wird dem Gasgemisch geliefert durch die Beschleunigung der Elektronen im elektrischen Felde, welches durch die an der positiven Säule liegende Spannung aufrecht erhalten wird.

Nach Messungen<sup>2)</sup> und neuerdings anscheinend auch theoretisch begründet<sup>3)</sup>, besitzen die Elektronen eine Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung, die formal durch die Angabe der Temperatur  $T_e$  im Exponenten der Verteilungsformel definiert ist. Das in der positiven Säule befindliche Elektronengas dieser Temperatur  $T_e$  überträgt durch Stöße seine Energie dem Atomgas, d. h. es „heizt“ das Atomgas „auf“, wobei sich ein stationäres Gleichgewicht zwischen der Energieabgabe des Elektronengases und der Energieaufnahme des Atomgases einstellt. Bei dem Stoß eines Elektrons mit einem Atom gibt es zwei Möglichkeiten der Energieübertragung: 1. Übertragung von Energie durch „elastische“ Stöße, 2. Übertragung von Energie durch unelastische, anregende oder ionisierende Stöße. Unter den hier vorliegenden Bedingungen der Entladung kann man die Energieübertragung durch elastische Stöße praktisch vernachlässigen gegen die Übertragung durch anregende und ionisierende Stöße. Zunächst betrachten wir den Fall, daß die Anregung aus dem Grundzustand in einen höheren Zustand erfolgt,

<sup>1)</sup> H. Krefft, M. Pirani, R. Rompe, Wiss. Abhandl. a. d. Osram-Konzern **2**, 24, 1931; W. de Groot, Physica **12**, 2801, 1932; **13**, 1, 1933; R. Rompe, Techn.-Wiss. Abhandl. a. d. Osram-Konzern **3**, 44, 1934. — <sup>2)</sup> I. Langmuir, ZS. f. Phys. **46**, 271, 1927 u. a. — <sup>3)</sup> D. Gabor, ebenda **84**, 474, 1933.



es tritt dann durch die Anregung eine Anreicherung höherer Zustände ein; unter „Aufheizung“ ist in diesem Falle also zu verstehen, daß die Konzentration der angeregten Atome zunimmt. Rein formal kann man hier den Begriff der „Termtemperatur“  $T$  einführen, die gegeben ist durch den Exponenten der Boltzmann-Formel bei einem gegebenen Konzentrationsverhältnis von angeregten Atomen zu unangeregten Atomen

$$\frac{N^*}{N} = e^{-\frac{h\nu}{kT}};$$

dabei ist  $N$  die Anzahl unangeregter Atome,  $N^*$  die Anzahl angeregter Atome. Die Zunahme der Konzentration der angeregten Atome bedeutet also eine Erhöhung der Temperatur, wobei von vornherein für  $T$  durch die Temperatur der Elektronen  $T_e$  eine obere Grenze gegeben ist.

Die Anreicherung des angeregten Niveaus wird aber teilweise wieder rückgängig gemacht durch den Ausfall an angeregten Atomen durch Ausstrahlung der Resonanzlinien und Rückkehr des Atoms in den Grundzustand. Das sich einstellende Gleichgewicht ist gegeben durch den Wirkungsquerschnitt der anregenden Stöße einerseits und die Wahrscheinlichkeit des spontanen Überganges in den Grundzustand unter Ausstrahlung andererseits.

Man kann für die Zahl der angeregten Atome ansetzen:

$$N \cdot N_e \cdot S_1 = N^* \cdot A; \quad (1)$$

dabei sind  $N$  die Anzahl von normalen Atomen,  $N_e$  die Anzahl von Elektronen,  $S_1 = \int_0^\infty \nu \cdot \mu(\nu) \cdot q_1(\nu) \cdot d\nu$  der über die ganze Maxwell-Verteilung  $\mu(\nu)$  integrierte Wirkungsquerschnitt für die Anregung  $q_1(\nu)$ ,  $N^*$  die Anzahl von angeregten Atomen,  $A$  die Wahrscheinlichkeit des spontanen Überganges vom angeregten Zustand in den Grundzustand.

Ein stationäres Gleichgewicht erhält man, wenn

$$\frac{N^*}{N} = \frac{A}{N_e S_1} \leq e^{-\frac{h\nu}{kT}}.$$

Aus (1) erhält man, unter der Bedingung, daß keine Reabsorption der emittierten Quanten eintritt, die Intensität durch Multiplikation mit  $h\nu$

$$I_\nu = N^* \cdot A \cdot h \cdot \nu.$$

Aus der Formel (1) sieht man, daß Konzentration der angeregten Atome der Stromdichte proportional ist.

Diese Überlegungen der Proportionalität von Lichtstrom und Strahlung stimmen nur solange mit der Erfahrung überein<sup>1)</sup>, als man bei sehr kleiner Stromdichte (einige mA) arbeitet; bei hoher Stromdichte (großes  $N_e$ ) steigt die Intensität sehr viel langsamer an. Die Erklärung dafür ist folgende: Wenn man die Zahl der Elektronen steigert, wird die Häufigkeit eines Zusammenstoßes eines Elektrons mit einem bereits angeregten Atom größer. Hierbei erfolgt einerseits stufenweise Anregung nach höheren Niveaus; andererseits kann ein angeregtes Atom beim Stoß mit einem Elektron diesem seine Energie als kinetische Energie übertragen, es erfolgt ein Stoß zweiter Art und keine Ausstrahlung der Resonanzlinien<sup>2)</sup>.

Der Gleichung (1) muß also noch ein Term hinzugefügt werden, der diese Prozesse mit berücksichtigt.

$$N \cdot N_e \cdot S_1 = N^* \cdot A + N^* \cdot N_e S_2; \quad (2)$$

$$\begin{aligned} J_\nu &= h\nu \cdot N^* \cdot A = h\nu \cdot N \cdot N_e \cdot S_1 - h\nu_1 \cdot N^* \cdot N_e \cdot S_2 \\ &= (h\nu \cdot S_1 \cdot N - h\nu_1 \cdot N^* \cdot S_2) N_e; \end{aligned} \quad (3)$$

dabei ist

$$S_2 = \int_0^\infty \nu \cdot \mu(\nu) \cdot q_2(\nu)$$

der über die ganze Maxwell-Verteilung integrierte Wirkungsquerschnitt  $q_2(\nu)$  für stufenweise Anregung und Stöße zweiter Art.

In dieser Gleichung sind höhere Glieder, die etwa eine „Nachfüllung von oben“ berücksichtigen, vernachlässigt.

Für kleine  $N_e$  geht (3) in (1) über; man erhält eine stromproportionale Abhängigkeit der Intensität der Resonanzlinien. Wenn man bei größerem  $N_e$  den zweiten Term der sekundären Prozesse nicht mehr vernachlässigen kann, erhält man einen weniger als proportionalen Anstieg der Intensität (siehe Fig. 4), der einem Sättigungswert zustrebt.

Hierbei ist die obere Grenze der Intensitätssteigerung gegeben durch die Elektronentemperatur  $T_e$ , denn für den Fall des thermischen Gleichgewichtes zwischen Atom- und Elektronengas nimmt der Term die Temperatur des Elektronengases an.

**2. Abhängigkeit der Intensität vom Dampfdruck.** Die bisher angenommenen Voraussetzungen gelten für jede positive Säule mit optisch unendlich dünner Schicht. In dem in dieser Arbeit untersuchten Fall

<sup>1)</sup> M. Pirani, ZS. f. techn. Phys. **11**, 482, 1930; R. Rompe, a. a. O.; M. J. Druyvesteyn, Phys. ZS. **33**, 822, 1932; F. Mohler, Bur. of Stand. Journ. of Res. **9**, 25, 1932. — <sup>2)</sup> H. Krefft, M. Reger u. R. Rompe, ZS. f. techn. Phys. **14**, 242, 1933.

müssen aber noch einige Einschränkungen bzw. Erweiterungen vorgenommen werden, da es sich hier um optisch fast „schwarze“ Schichten handelt. Es sei hier der Fall betrachtet, daß im Gegensatz zu (1) die Entladungsschicht so lang und die Dampfdichte so groß ist, daß ein ausgestrahltes Quant auf dem Wege zum Beobachtungsfenster mindestens einmal absorbiert wird. Für den Beobachter wird es also erscheinen, als ob das Quant von der Stelle der Absorption gestrahlt wird. Wenn die Dampfdichte so groß ist, daß alle Quanten aus den hinteren Entladungsschichten einmal absorbiert werden, wird die beobachtete Schicht also kürzer erscheinen. Das bedeutet aber, daß die Schicht in diesem Wellenlängenbereich bereits undurchsichtig ist, daß man also schwarze Strahlung der Wellenlänge der

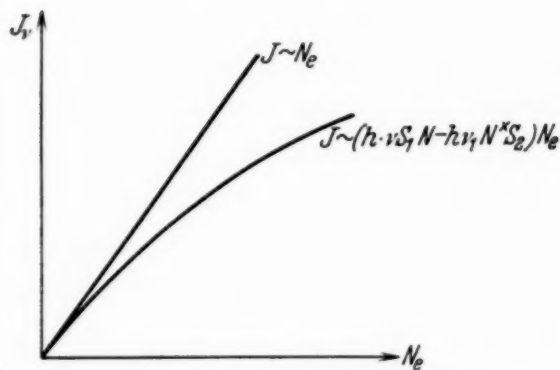


Fig. 4.

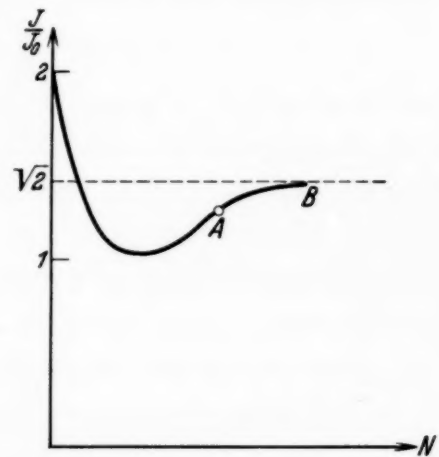


Fig. 5.

Resonanzlinien erhält. Eine weitere Vergrößerung der Schichtlänge würde also dann keine Intensitätssteigerung mehr bedeuten; ein solches Verhalten wurde aber gerade für das vorliegende Problem der Normallampe gefordert.

Aus der Kombination der beiden bisherigen Überlegungen läßt sich feststellen, daß der Term sich durch Stöße mit Elektronen von der Temperatur  $T_e$  aufheizt, und zwar auf eine Temperatur  $T$ , die höchstens gleich  $T_e$  sein kann. Hat man eine dünne Schicht, so ist die Strahlung also gegeben durch die Strahlung des schwarzen Körpers der Temperatur  $T_e$  im Spektralbereich der emittierten Linien, multipliziert mit dem Absorptionskoeffizienten der emittierenden Schicht. Ist die Schicht undurchsichtig, d. h. genügend dick, dann ist der Absorptionskoeffizient gleich 1 und die Strahlung nähert sich der des schwarzen Körpers der Temperatur  $T_e$  an. Dieser einfache Fall einer Sättigung bei steigender Schichtdicke entspricht nicht dem experimentell beobachteten Verhalten. Es muß noch ein weiterer Punkt beobachtet werden, der die Verhältnisse etwas kompliziert.



Bisher war stillschweigend für die Überlegungen angenommen worden, daß die in der Schicht absorbierte Linie die natürliche Linienform hat, denn nur dann gelten die vorherigen Überlegungen<sup>1)</sup>; es muß aber noch berücksichtigt werden, daß bei Schichtverlängerung eine Linienverbreiterung eintritt. Dadurch ist wohl für die Linienmitte die Schicht schwarz, nicht aber für die Ränder der Linie; eine Schichtverlängerung ergibt also immer noch eine Intensitätssteigerung der Gesamtstrahlung.

Durch die Überlagerung dieser beiden Effekte der Sättigung der Intensität der Linienmitte und der Schichtverbreiterung der Linie ergibt sich ein Verlauf der Intensität mit zunehmendem Dampfdruck, wie er experimentell gefunden wurde<sup>2)</sup> (Fig. 5).

Ist bei sehr kleiner Teilchenzahl, bei der noch keine Reabsorption auftritt, die Intensität  $J_0$ , so wird bei Verdoppelung der Teilchenzahl die Intensität  $J = 2J_0$ ,  $J/J_0 = 2$ . Erhöht man nun den Dampfdruck, so nimmt wegen der einsetzenden Reabsorption das Verhältnis  $J/J_0$  langsam fast bis auf 1 ab, um dann, wenn der Effekt der Linienverbreiterung stärker wird, wieder anzusteigen und sich asymptotisch dem Wert  $\sqrt{2} = 1,4$  zu nähern.

Hinsichtlich der Verbreiterung der Linien ist eine Verlängerung der Schicht gleichwertig der Steigerung der Dampfdichte<sup>3)</sup>, so daß in dieser Hinsicht die Überlegungen auch stimmen für das vorliegende Entladungsröhr, dessen Säulenlänge festliegt.

In dem in dieser Arbeit vorliegenden Falle der positiven Säule steigt, wie das Experiment unter den gegebenen Bedingungen der Stromstärke und des Dampfdruckes zeigt, die Intensität ungefähr proportional dem Logarithmus des Dampfdruckes (siehe Fig. 3a bis 3c).

Wenn man die obigen Überlegungen der Schichtverbreiterung auf die hier betrachtete Entladung anwenden darf, so kann man den experimentellen Befund vielleicht folgendermaßen erklären: Das Gebiet der Messung liegt ungefähr beim Kurvenpunkt *A* in Fig. 4. Der Dampfdruck ist noch nicht genügend groß, um in das Sättigungsgebiet (*B*) zu kommen, kann aber — wie oben angegeben — aus technischen Gründen nicht weiter gesteigert werden. Die geringe Veränderung der Intensität bei kleinen Temperaturschwankungen kann also vorläufig nicht

---

<sup>1)</sup> W. Schütz, ZS. f. Phys. **71**, 301, 1931. — <sup>2)</sup> G. L. Gouy, Ann. chim. phys. **18**, 5, 1879; H. Senftleben, Ann. d. Phys. **47**, 949, 1915; W. Schütz, a. a. O. — <sup>3)</sup> P. Pringsheim, Fluoreszenz und Phosphoreszenz. Berlin, Verlag Jul. Springer, 1928. S. 87.

beseitigt werden. In dem Falle, daß man Glas herstellen kann, das bei noch höheren Temperaturen natriumbeständig ist, kann man aber hoffen, in ein Gebiet stärkerer Sättigung zu gelangen.

3. *Verminderung der Intensität durch Selbstumkehr.* Außer den beiden diskutierten Phänomenen: 1. Sättigung der Resonanzlinienintensität bei Stromerhöhung und 2. Annäherung an eine Sättigung bei Erhöhung der Dampfdichte, kann man mit dem Modell des Plasmas noch einen Effekt erklären, der wesentlich die Intensität beeinflusst, die Selbstumkehr der Linien.

Es war bisher stillschweigend immer angenommen, daß die Verteilung der angeregten Atome und die Elektronenkonzentration im ganzen Entladungsrohr dieselbe ist. Experimentell läßt sich aber ein solcher Zustand nicht realisieren, da jedes Plasma irgendwie begrenzt ist. An der Begrenzung aber ist die Konzentration der angeregten Atome immer Null. Dieser Abfall der Elektronenkonzentration zur Wand hin bedeutet, daß die „Termtemperatur“ des  $2p_{1,2}$ -Niveaus zur Wand hin abnimmt. Vor der mittleren „heißen“ Entladungsschicht befindet sich eine „kältere“ Schicht, die nach dem Kirchhoffschen Gesetz einen Teil der Quanten, die aus der Mitte heraustreten, absorbiert. Bei einer Reabsorption der Lichtquanten bei Erhöhung des Druckes wurde die Linie verbreitert, ohne daß die Linie selbstumgekehrt war. Bei der Reabsorption durch die kältere Entladungsschicht wird aber die Mitte der Linien absorbiert und von den nunmehr angeregten Atomen in den ganzen Raum kugelsymmetrisch gestrahlt. Dadurch wird die Intensität der Linienmitte in der Beobachtungsrichtung verringert. Das bedeutet, daß die Gesamtintensität nicht den Grenzwert der Intensität des schwarzen Körpers der Temperatur  $T_e$ , der vorher angegeben war, erreichen kann, sondern immer darunter bleiben muß. Wie groß die relative Reabsorption der Linienmitte ist, hängt sehr von den gegebenen Entladungsbedingungen (Stromstärke, Rohrdurchmesser, Wandeinflüsse) ab.

Für den Fall planparalleler Wände hat de Groot<sup>1)</sup> die Reabsorption und Selbstumkehr durch die abfallende Konzentration der angeregten Atome berechnet. In unserem Falle ist der geometrische Aufbau der positiven Säule zu kompliziert — die Entladung umspült das runde Fenster —, daß man nur mit Vorsicht die de Groot'schen Rechnungen qualitativ übertragen kann. In großen Zügen stimmt aber der experimentelle Befund mit den Ergebnissen von de Groot überein.

<sup>1)</sup> W. de Groot, a. a. O.

Ein Punkt sei noch kurz erwähnt: Experimentell hat sich gezeigt, daß mit steigender Stromstärke (bei Übergang von 1,5 auf 2 Amp.) die Intensität der *D*-Linien bei allen benutzten Dampfdrucken ein wenig abfällt (siehe Tabelle 1), während bis zu 1,5 Amp. die Intensität stieg. Der Effekt ist durchaus reell und außerhalb der Meßfehler. Er ist sicherlich so zu erklären, daß die bisher gemachte Annahme der Unabhängigkeit der Elektronentemperatur von der Stromstärke nicht genau stimmt, sondern daß die Elektronentemperatur in Wirklichkeit mit steigendem Strom langsam abfällt<sup>1)</sup>. Deshalb erreicht die Intensität nicht eine Sättigung, sondern fällt nach Erreichung eines Maximums wieder etwas ab.

#### D. Zusammenfassung.

Bisher hergestellte Normalien der Lichteinheit haben keine genügend große Genauigkeit. Es wird der Versuch gemacht, Herstellungsvorschriften für ein Gasentladungsrohr auszuarbeiten, die es ermöglichen, mehrere Röhren gleicher Konstruktion so zu betreiben, daß die Lichtstärke nicht mehr als  $\pm 2\%$  um den angegebenen Wert schwankt. Natriumröhren eignen sich für diesen Zweck besonders gut. Die Röhren werden so betrieben, daß kleine Änderungen der Dampfdichte und der Stromstärke einen möglichst kleinen Einfluß auf die Lichtstärke haben. Der experimentelle Befund zeigt, daß diese Bedingungen ziemlich gut erfüllt sind. Bei den erreichbaren Genauigkeiten bei der Einstellung des Dampfdruckes und der Stromstärke erhält man Lichtstärkeschwankungen von  $\pm 2\%$ . Es werden die Möglichkeiten weiterer Verbesserungen besprochen.

Im zweiten theoretischen Teil wird untersucht, wieweit man durch Aufstellung eines Modelles der positiven Säule die Vorgänge, die die Entladung in dem Plasma bestimmen, erklären kann. Die Sättigung der Strahlungsintensität bei steigender Stromstärke ist einleuchtend; ebenso kann man den experimentellen Befund der Veränderung der Lichtstärke bei Erhöhung der Dampfdichte erklären. Einige weitere Effekte (Linienverbreiterung, Reabsorption) gehen in die Überlegung mit ein.

Die vorliegende Arbeit ist auf Veranlassung von Herrn Prof. Pirani durchgeführt worden. Ihm danke ich für sein Interesse am Fortgang der Arbeit und seine stete Förderung. Die Studienges. f. elektr. Beleuchtung (Osram Konzern) stellte die Mittel zur Verfügung. Den Herren Dr. Reger und Dr. Rompe danke ich für zahlreiche Ratschläge und Diskussionen.

---

<sup>1)</sup> M. J. Druyvesteyn, *Physica* **1**, 14, 1933.



## Ergänzung zur Analyse der Atomspektren von Sauerstoff.

Von **Bengt Edlén** in Uppsala.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 16. Januar 1935.)

Aus den früher veröffentlichten Tabellen über das extrem ultraviolette Vakuumfunktenspektrum von Sauerstoff wurden 15 Linien als Verunreinigungen ausgemerzt. — Die Analyse von O IV, O III und O II wurde ergänzt. Dabei wurden in O III 29 Linien klassifiziert und 6 Quintetterme bestimmt. In O II wurden 16 Linien als Kombinationen mit 11 neuen Termen mit der Grenze  $2s^2p^3^5S$  identifiziert. Außerdem wurde die Klassifizierung von  $3d - 4f$  und  $\overline{3d} - \overline{4f}$  etwas modifiziert.

Bei einem Vergleich des Vakuumfunktenspektrums von Li F mit früher veröffentlichten<sup>1)</sup> Aufnahmen des Sauerstoffspektrums im extremen Ultraviolett ergab sich, daß einige früher dem Sauerstoff zugeschriebene Linien, im Li F-Spektrum dieselbe oder sogar etwas größere Intensität hatten, während das Sauerstoffspektrum im übrigen in der Li F-Aufnahme bedeutend schwächer war. Diese Linien, die als Verunreinigungslinien von einstweilen unbekanntem Ursprung aufzufassen sein dürften, sind in Tabelle 1 zusammengefaßt und mit „imp.“ gekennzeichnet. Außerdem enthält Tabelle 1 eine Gruppe von Kaliumlinien,  $\lambda$  382 bis 403, die früher irrlicherweise unter die Sauerstofflinien aufgenommen worden waren. Durch diese Ausmerzung verschwindet ein wesentlicher Teil der nicht klassifizierten Linien in der Sauerstofftabelle. Vier von diesen Linien waren jedoch früher vorschlagsweise mit Termkombinationen in O V, O IV und O III identifiziert worden<sup>2)</sup>; diese Klassifizierungen fallen somit weg. Die aus den früher veröffentlichten Termtabellen<sup>3)</sup> hiernach zu streichenden Terme sind  $5s^2S$  in O IV sowie  $\overline{3d'}^1F$  und  $\overline{3d'}^1D$  in O III.

Tabelle 1. Linien fremder Elemente in der Tabelle über das extrem ultraviolette Sauerstoffspektrum.

<i>I</i>	$\lambda$		<i>I</i>	$\lambda$		<i>I</i>	$\lambda$	
0	167,485	imp.	2	185,455	imp.	0	387,805	<i>K</i>
1	168,538	imp.	1	186,602	imp.	0	390,115	<i>K</i>
1 <i>d</i>	168,756	imp.	0+	188,478	imp.	0	390,573	<i>K</i>
0	183,139	imp.	1- <i>d</i>	382,214	<i>K</i>	0	393,150	<i>K</i>
1	185,213	imp.	1 <i>d</i>	382,903	<i>K</i>	1	403,788	<i>K</i>

<sup>1)</sup> B. Edlén, ZS. f. Phys. **85**, 85, 1933. — <sup>2)</sup> B. Edlén, Nova Acta Reg. Soc. Sci. Upsaliensis **9**, Nr. 6, 1934. — <sup>3)</sup> B. Edlén, ZS. f. Phys. **84**, 746, 1933.

Tabelle 2. O IV.

<i>I</i>	$\lambda_{\text{Luft}}$	$\nu$	Kombination	Terme		
0	3492,24	28 626,7	$\overline{3s'}^2P_1 - \overline{3p'}^2D_2$	Grenze: $2p^2^1D_2$ (— 231 722)		
1	3489,84	28 646,4	$P_2 - D_3$	$\overline{3s''}^2D_2$	24 304	
	$\lambda_{\text{vac}}$			$^2D_3$	24 290 <sup>14</sup>	2,6188
2	279,456	357 838	$2p''^2P - \overline{3d''}^2D$			
1 <i>d</i>	269,559	370 976*	$2p''^2P - \overline{3d''}^2S$	$\overline{3p''}^2F$	— 486	2,7497
0	255,302	391 693†	$2p''^2D - \overline{3d''}^2D$			
6 <i>d</i> {	252,581	395 913*	$2p''^2D_2 - \overline{3d''}^2F_3$	$\overline{3d''}^2S_1$	— 35 601	2,9788
	252,550	395 961	$D_3 - F_4$	$^2P_1$	— 29 015	
1+	251,148	398 172	$2p''^2D_3 - \overline{3d''}^2P_2$	$^2P_2$	— 28 932 <sup>83</sup>	2,9424
1	251,114	398 226	$D_2 - P_1$	$^2D$	— 22 463	2,8966
1 <i>d</i>	200,827	497 941	$2p'^2D - \overline{3p''}^2F$	$^2F_3$	— 26 702	
0 <i>d</i>	153,162	652 903	$2p^2P_2 - \overline{3d''}^2P$	$^2F_4$	— 26 721 <sup>19</sup>	2,9266

\* Früher als  $2p'^2D - 4p^2P$  bzw.  $2p'^2D - 4j^2F$  gedeutet. — † Auch O III.

Tabelle 3. O III.

<i>I</i>	$\lambda_{\text{Luft}}$	$\nu$	Kombination	<i>I</i>	$\lambda_{\text{Luft}}$	$\nu$	Kombination
2	†3383,85	29 543,69	$3p'^5P_2 - 3d'^5D_2$	0 <i>n</i>	†2429,65	41 145,7	$3d'^5D_1 - 4p'^5P_1$
(1)	*3376,82	29 605,16	$P_1 - D_1$	1 <i>n</i>	†2429,35	41 150,8	$D_2 - P_1$
				0 <i>n</i>	†2426,35	41 201,7	$D_2 - P_2$
1	3215,97	31 058,8	$3p'^3D_3 - 3d'^3D_3$	00	†2288,36	43 685,9	$3d'^5F_2 - 4p'^5D_1$
00	3095,81	32 292,3	$3p'^5D_4 - 3d'^5D_3$	00	†2288,12	43 690,5	$F_3 - D_2$
0	3084,63	32 409,4	$D_3 - D_2$	(0)	*2286,40	43 723,4	$F_1 - D_1$
1	3083,65	32 419,7	$D_3 - D_3$	00 <i>n</i>	†2285,07	43 749	$F_2 - D_2$
0	3075,95	32 500,9	$D_3 - D_4$		$\lambda_{\text{vac}}$		
0	3075,19	32 508,9	$D_2 - D_2$	0	659,538	151 621,3	$2p'^3P_1 - 3p^3D_2$
00	3074,68	32 514,3	$D_2 - D_1$	1	658,758	151 842,3	$P_2 - D_3$
0	3074,15	32 519,9	$D_2 - D_3$	00	574,065	174 196,3	$2p'^3D_3 - 3p^3D_3$
0	3068,68	32 577,9	$D_1 - D_2$	0	554,275	180 415,9	$2p'^3D_3 - 3p^3P_2$
00	3068,06	32 584,4	$D_1 - D_0$				
00	3065,01	32 616,9	$D_0 - D_1$				
				Terme:			
00 <i>n</i>	†2492,2	40 113	$3d'^5D_2 - 4p'^5D_1$		$3d'^5D_0$		45 476,5
00	†2489,0	40 165	$D_3 - D_2$		$^5D_1$		45 480,1
00 <i>n</i>	†2488,3	40 176	$D_{24} - D_{23}$		$^5D_2$		45 484,2
0	†2482,60	40 268,2	$D_2 - D_3$		$4p'^5P_1$		4 333,4
					$^5D_1$		5 370,5
0	†2454,21	40 734,0	$3d'^5P_2 - 4p'^5P_1$		$^5D_2$		5 308,3

\*  $\lambda$  Mihul. — †  $\lambda$  Fowler.

Tabelle 4. Identifizierung des  $2s2p^3(^5S)$ -Systems in O II.

<i>I</i>	$\lambda_{\text{Luft}}^*$	<i>r</i>	Kombination	Terme		
4	4469,41	22 368,06	$3s' ^6S_3 - 3p' ^6P_2$	Grenze: $2s2p^3(^5S) (-59\,987)$		
4	4467,83	22 375,97	$S_3 - P_3$	$3s' ^6S_3$	38 155,4	2,1148
4	4465,45	22 387,89	$S_3 - P_4$	$4s' ^6S_3$	- 15 298,3	3,1340
4	4146,06	24 112,48	$3p' ^6P_4 - 3d' ^6D_5$	$3p' ^6P_2$	15 787,51	7,46 12,55
0	4145,92	24 113,36	$P_4 - D_4$	$^6P_3$	15 780,05	
2	4143,76	24 125,91	$P_3 - D_4$	$^6P_4$	15 767,50	
1	4143,55	24 127,14	$P_3 - D_3$			
0	4142,27	24 134,60	$P_2 - D_3$	$3d' ^6D_1$	- 8 348,91	- 0,70 - 1,10 - 1,23 - 0,88
1	4142,08	24 135,70	$P_2 - D_2$	$^6D_2$	- 8 348,21	
0	4141,96	24 136,40	$P_2 - D_1$	$^6D_3$	- 3 347,11	
				$^6D_4$	- 8 345,88	
2	3218,10	31 065,29	$3p' ^6P_4 - 4s' ^6S_3$	$^6D_5$	- 8 345,00	2,9153
1	3216,76	31 078,23	$P_3 - S_3$			2,2263
0	3216,08	31 084,80	$P_2 - S_3$	$3s' ^4S_2$	28 568,7	
	$\lambda_{\text{vac}}$					
00	741,293	134 899,5	$2p' ^4P_1 - 3s' ^4S_2$			
0	740,838	134 982,3	$P_2 - S_2$			
1	739,949	135 144,5	$P_3 - S_2$			

\* Langwellige Linien nach Mihuls Messung.

Tabelle 5. Neue Klassifizierung von  $4f$ - und  $\overline{4f}$ -Termen in O II.

<i>I</i>	$\lambda^*$	<i>r</i>	Kombination	Terme		
2 <i>d</i>	4489,47	22 268,1	$3d^2P_1 - 4f^2D_2$	$4f^2D_2$	27 738,7	(früher $^4D_2$ )
2 <i>d</i>	4488,17	22 274,6	$\overline{3d}^2P_2 - \overline{4f}^2D_3$	$^4D_2$	27 672,2	
0 <i>d</i>	4476,08	22 334,7	$3d^2P_1 - 4f^4D_2$	$^4D_3$	27 737,8	(früher $^4D_2$ )
0 <i>d</i>	4343,36	23 017,2†	$\overline{3d}^2D_3 - \overline{4f}^2D_3$	$^4G_3$	27 795,1	(früher $^4D_3$ )
0 <i>d</i>	4315,35	23 166,6†	$3d^4D_2 - 4f^4D_1$			
			$3d^4D_1 - 4f^4D_2$			
1 <i>d</i>	4308,96	23 201,0	$3d^4D_1 - 4f^4D_1$	$\overline{4f}^2D$	7 484,6	
0 <i>d</i>	4303,06	23 232,8	$\overline{3d}^2G_4 - \overline{4f}^2G_4$	$^2G$	7 709,6	
0 <i>d</i>	4302,81	23 234,2	$\overline{3d}^2G_5 - \overline{4f}^2G_5$			
2 <i>d</i>	4282,82	23 342,6†	$3d^4P_2 - 4f^4D_2$			
0 <i>d</i>	4096,18	24 406,1	$3d^4F_3 - 4f^4G_3$			
4 <i>d</i>	4087,14	24 460,1	$3d^4F_2 - 4f^4G_3$			
2 <i>d</i>	4061,00	24 617,6	$\overline{3d}^2F_3 - \overline{4f}^2G_4$			
3 <i>d</i>	4060,60	24 620,0	$\overline{3d}^2F_4 - \overline{4f}^2G_5$			

† Auch für eine andere Kombination verwendet. — \*  $\lambda$  nach Mihul.

Hinsichtlich O IV hat sich beim Vergleich mit<sup>1)</sup> F V ergeben, daß der als  $3s''^2P$  angegebene Dubletterm zufolge seiner Größe und Aufspaltung richtigerweise mit  $\overline{3s''^2D}$  mit der Grenze  $2p^2^1D$  zu identifizieren ist. Es liegt auch die Möglichkeit vor, weitere Terme mit dieser Grenze nach dem Vorschlag in Tabelle 2 zu identifizieren. Dem Dublettspektrum von O IV kann ferner die Kombination  $\overline{3s'^2P} - \overline{3p'^2D}$  im langwelligen Bereich angefügt werden (siehe Tabelle 2).

In O III wurde das Triplettpektrum durch fünf neue Kombinationen zwischen früher bekannten Termen ergänzt und im Quintettsystem wurden drei Termwerte geändert und drei neue Terme aus 24 Kombinationen in dem langwelligen Gebiet bestimmt (Tabelle 3). Die Ergänzungen des Quintettsystems wurden wesentlich durch Änderung der früheren Identifizierung von  $3d'^5D_2$  erhalten, nachdem sich auf Grund der Analyse von F IV ergeben hatte, daß die Aufspaltungen in  $3d'^5D$  nicht der gewöhnlichen Intervallregel folgten. Die Wellenlängen für das Multiplett  $3p'^5D - 3d'^5D$  habe ich meinen eigenen Messungen entnommen, da diese Gruppe mit Ausnahme der stärksten Linie sowohl bei Fowler<sup>2)</sup> als auch bei Mihul<sup>3)</sup> fehlt, obwohl ihr O III-Spektrum im übrigen bedeutend intensiver ist.

In O II wurden die drei letzten früher nicht identifizierten Multiplette in Anlehnung an F III als Kombinationen von Sextetten mit der Grenze  $2s^2 2p^3^5S$  klassifiziert, wodurch 10 Termwerte festgelegt wurden, allerdings ohne direkte Verknüpfung mit den übrigen O II-Termen. Außerdem wurde  $3s'^4S$  aus der Kombination mit  $2p'^4P$  bestimmt. Die absoluten Werte der Sextetterme wurden so bestimmt, daß die Veränderung des Quantendefektes von  $3s'^6S$  in  $4s'^6S$  gleich wird der von  $3s^4P$  in  $4s^4P$ . Der in Tabelle 4 angegebene Wert der Grenze  $2s^2 2p^3^5S$  wurde nach etwas ver-

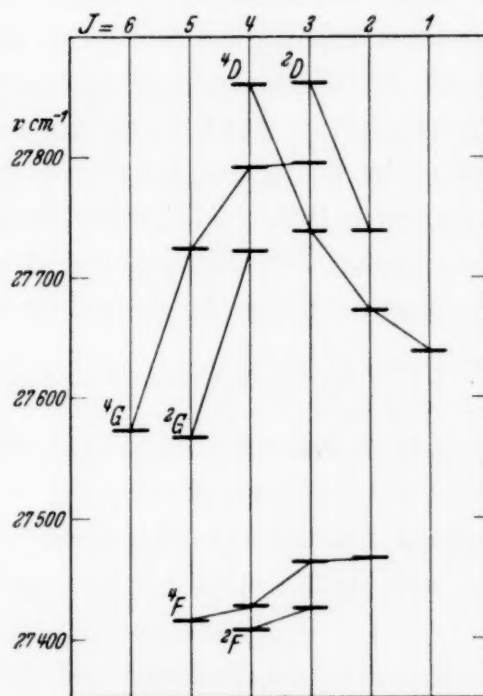


Fig. 1. Terme der Konfiguration  $2s^2 2p^2 (3P) 4f$  in O II.

<sup>1)</sup> B. Edlén, ZS. f. Phys. **89**, 597, 1934. — <sup>2)</sup> A. Fowler, Proc. Roy. Soc. London (A) **117**, 317, 1928. — <sup>3)</sup> C. Mihul, Ann. de phys. **9**, 261, 1928.



änderten Grenzbestimmungen in O III, O IV und O V erhalten und unterscheidet sich daher etwas von dem früher angewandten Wert.

Die Kombinationen  $3d - 4f$  und  $\overline{3d} - \overline{4f}$  in O II, welche ja eine dichte und zahlreiche Gruppe von diffusen Linien bilden und deren Klassifizierung früher einige dunkle Punkte enthielt, wurde jetzt erneut überprüft. Es ergab sich dabei, daß zwei von Russells<sup>1)</sup>  $\overline{4f}$ -Termen und die von mir mit Fragezeichen angeführten Terme  $4f^2D_2$  und  $4f^4G_3$  keine Realität haben. Es wurden jetzt (siehe Tabelle 5) neue Werte für die Terme  $\overline{4f^2D}$ ,  $\overline{4f^2G}$  und  $4f^4D_2$  bestimmt; außerdem wurde der früher als  $4f^4D_2$  angegebene Wert aufgeteilt und mit  $4f^2D_2$  bzw.  $4f^4D_3$  identifiziert; schließlich wurde die Bezeichnung für den Term 27795 geändert von  $^4D_3$  in  $^4G_3$ . Tabelle 5 enthält die neuen Identifizierungen mit Ausnahme der Linien, bei denen nur die Bezeichnung des  $4f$ -Terms geändert wurde. Die Zuerteilung von Multiplizität und  $L$ -Quantenzahl hat ja bei den  $4f$ -Termen beinahe nur die Bedeutung, daß man eine einheitlichere und übersichtlichere Bezeichnung als durch bloße Numerierung der Terme erhält. Insbesondere können die Bezeichnungen  $D$  und  $G$  mit Rücksicht nur auf die Auswahlregel, in mehreren Fällen willkürlich ausgetauscht werden. Durch die jetzt vorgeschlagenen Bezeichnungen erhält man aber, wie aus Fig. 1 ersichtlich, eine gewisse Regelmäßigkeit in der Aufspaltung der Termgruppen.

Uppsala, Physikalisches Institut der Universität, im Dezember 1934.

<sup>1)</sup> H. N. Russell, Phys. Rev. **31**, 27, 1928.

## Die Intensitätsverteilung in druckverbreiterten Spektrallinien.

Von **R. Minkowski** in Hamburg.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Januar 1935.)

Messungen der Intensitätsverteilung der *D*-Linien bei Druckverbreiterung durch Argon ergeben einen Intensitätsabfall, der auf der langwelligen Seite der Linien proportional  $1/(\lambda - \lambda_0)^{3/2}$ , auf der kurzwelligen Seite proportional  $1/(\lambda - \lambda_0)^2$  ist. Dies Verhalten steht mit theoretischen Überlegungen von Kuhn in Übereinstimmung.

Vor kurzem haben Kuhn und London<sup>1)</sup> einige einfache Überlegungen zur Druckverbreiterung von Spektrallinien bei *kleinen* Fremdgasdichten mitgeteilt, die vor allem auch zu Aussagen über den Intensitätsverlauf in großem Abstand von der Linienmitte führen und dadurch eine Ergänzung der Theorie der Druckverbreiterung von Lenz<sup>2)</sup> bilden, die nur für kleine Abstände von der Linienmitte gültige Aussagen über die Intensitätsverteilung liefert. Nach Kuhn ergibt sich in zunächst qualitativer Übereinstimmung mit älteren Messungen des Verfassers<sup>3)</sup>, daß im allgemeinen bei nicht zu großer Relativgeschwindigkeit der Moleküle am langwelligen Rand der Linie eine schwächere Intensitätsabnahme zu erwarten ist als die Abnahme mit dem Quadrat der reziproken Frequenzdifferenz, welche aus der Theorie der Stoßdämpfung von H. A. Lorentz folgt. Es erschien deshalb wünschenswert, den Versuch zu machen, aus den erwähnten Messungen eine Aussage über die Abhängigkeit der Intensität vom Abstand zu gewinnen und das Ergebnis mit den Folgerungen von Kuhn zu vergleichen.

Bei den erwähnten Messungen wurde für verschiedene verbreiternde Gase auf photographisch-photometrischem Wege mit Absorptionsrohren von 1 m Länge der Intensitätsverlauf auf beiden Seiten der *D*-Linien in Spektralbereichen gemessen, die von der Linienmitte so weit entfernt sind, daß der Doppler-Effekt keinen merklichen Einfluß mehr auf die Intensitätsverteilung hat. Der durchgelassene Bruchteil *i* der einfallenden Intensität ist gegeben durch

$$i = e^{-\frac{4 \pi k l}{\lambda}} \quad (1)$$

<sup>1)</sup> H. Kuhn u. F. London, Phil. Mag. **18**, 983, 1934; H. Kuhn, ebenda **18**, 987, 1934. — <sup>2)</sup> W. Lenz, ZS. f. Phys. **80**, 423, 1933. — <sup>3)</sup> R. Minkowski, ebenda **55**, 16, 1929.

( $l$  Schichtlänge,  $k$  Absorptionskoeffizient,  $\lambda$  Wellenlänge). Für den Absorptionskoeffizienten, dessen Wellenlängenabhängigkeit untersucht werden soll, gilt also

$$k = \frac{\lambda}{4\pi l} \ln 1/i. \quad (2)$$

$i$  kann durch photographische Photometrie nur mit einer Genauigkeit von einigen Prozenten der Maximalintensität, d. h. mit einem nahezu konstanten Fehler, bestimmt werden. Nimmt man den Fehler zu  $\pm 0,03$  an, so wird der Fehler von  $k \pm 10\%$  für  $i = 0,2$ ,  $\pm 8\%$  für  $i = 0,5$ ,  $\pm 12\%$  für  $i = 0,7$  und  $\pm 30\%$  für  $i = 0,9$ .  $k$  kann also nur mit verhältnismäßig großer Unsicherheit bestimmt werden. Vor allem nimmt mit wachsendem  $i$ , d. h. wachsendem Abstand von der Linie, der Fehler sehr große und rasch anwachsende Werte an. Da in dem Bereich, in welchem  $i$  merklich kleiner als 1 ist und in welchem deshalb die Ungenauigkeit einigermaßen erträglich ist,  $i$  nach (1) stark mit  $k$  und deshalb auch mit der Wellenlänge variiert, können aus einer einzigen Aufnahme nur für einen sehr begrenzten Wellenlängenbereich einigermaßen zuverlässige Werte von  $k$  gewonnen werden. Um die zu einer Bestimmung der Wellenlängenabhängigkeit erforderliche Ausdehnung des Wellenlängenbereichs zu erhalten, müssen mehrere Aufnahmen kombiniert werden. Dazu können entweder Aufnahmen mit verschiedener Schichtlänge bei konstanter Dichte des absorbierenden Dampfes und des verbreiternden Gases benutzt werden oder, falls  $k$  von diesen beiden Größen in einfacher und bekannter oder bestimmbarer Weise abhängt, Aufnahmen mit konstanter Schichtlänge bei verschiedenen Dichten des absorbierenden und des verbreiternden Gases. Bei der Durchführung der Messungen und der zugehörigen Vorversuche wurde eine größere Anzahl von Aufnahmen mit verschiedenen Natriumdampfdichten und mit verschiedenen Drucken von Argon als verbreiterndem Gas gewonnen. Diese Aufnahmen sollen im folgenden zur Bestimmung der Intensitätsverteilung für den Fall Natrium—Argon benutzt werden. Für die anderen seinerzeit untersuchten Gase liegt keine genügend große Zahl von Aufnahmen vor, um einigermaßen sichere Aussagen über die Intensitätsverteilung zu erhalten.

Wegen des geringen Abstandes der beiden  $D$ -Linien mußte ein Teil der vorhandenen Aufnahmen von der Auswertung ausgeschlossen werden, bei denen eine beträchtliche Überlagerung beider Linien vorlag. Da die  $D$ -Linien durch Argon stark unsymmetrisch nach langen Wellen hin verbreitert werden, ist die Überlagerung am stärksten für den kurzwelligen Rand von  $D_1$ , der deshalb überhaupt nicht zur Auswertung herangezogen wird. Die

Auswertung wurde durchgeführt an sämtlichen Aufnahmen, bei denen der kurzwellige Rand von  $D_2$  und der langwellige Rand von  $D_1$  nicht merklich überlagert erschienen; bei einem Teil der Aufnahmen konnte auch der langwellige Rand von  $D_2$  benutzt werden. Für die zur Auswertung geeigneten

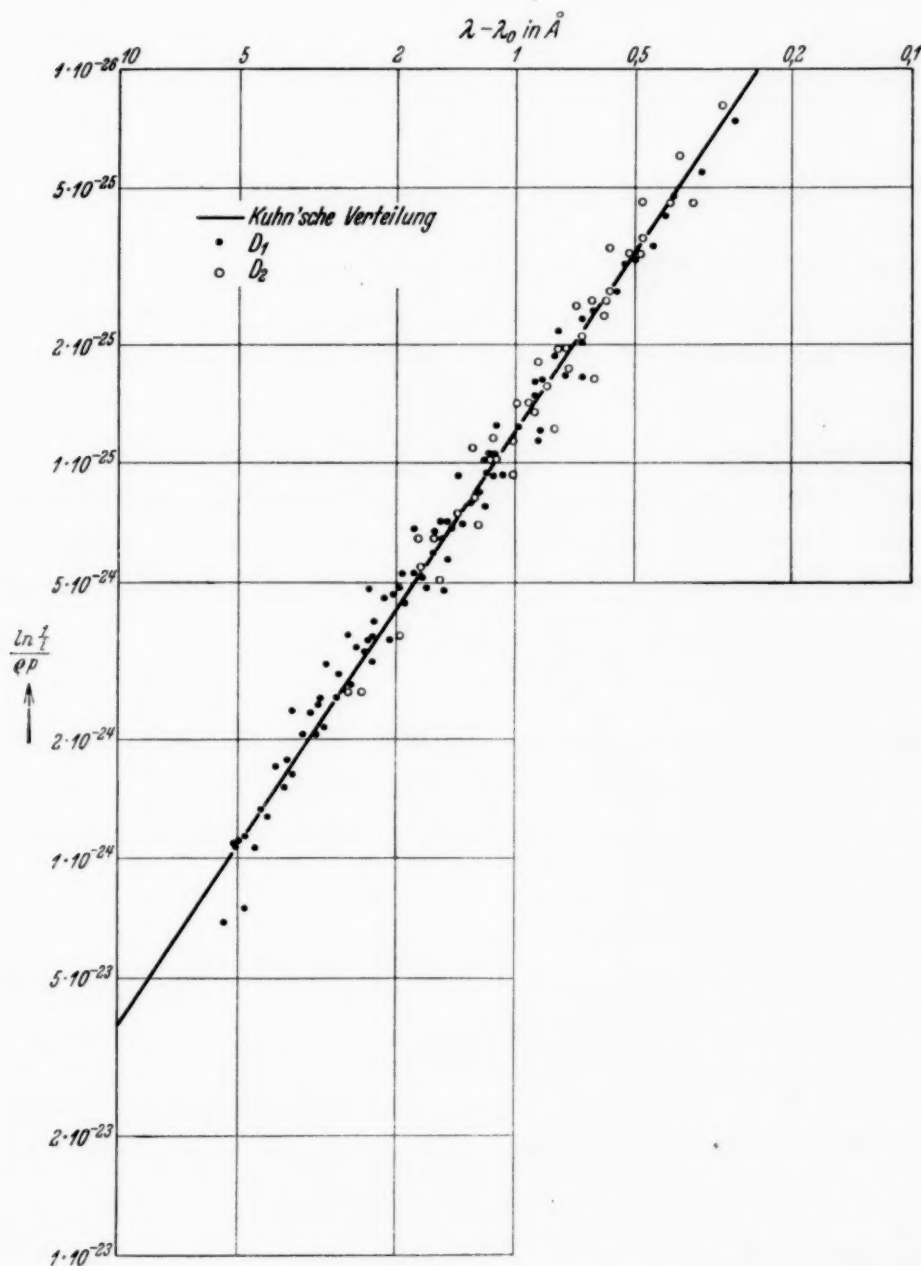


Fig. 1.

Aufnahmen sind in Tabelle 1 die absolute Temperatur, die Anzahl  $N$  der Natriumatome pro  $\text{cm}^3$  und der Argondruck in mm Hg angegeben. Die Prüfung der Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten von Natriumdampfdichte und Argondruck ergab, daß der Absorptionskoeffizient auf beiden





Tabelle 1.

$T$ abs.	$N \text{ cm}^{-3}$ $\cdot 10^{-13}$	$p$ mm Hg	$T$ abs.	$N \text{ cm}^{-3}$ $\cdot 10^{-13}$	$p$ mm Hg
490	7,8	93	560	135	29
490	7,8	93			62
500	12,6	32	575	220	31
		70			61
		109	580	330	9
540	66	30			21
		60			41
		86			

der Linie,  $e$  und  $m$  Ladung und Masse des Elektrons. Die Proportionalität zwischen  $\ln 1/i$ , d. h.  $k$ , und  $qp$  zeigt sich in diesen Abbildungen darin, daß die Werte von  $\ln(1/i)/qp$  mit einer der Meßgenauigkeit von  $\ln 1/i$  entsprechenden Streuung von  $\pm 20\%$  für alle Aufnahmen zusammenfallen. Auf beiden Seiten der Linien ergibt sich in der logarithmischen Darstellung der Fig. 1 und 2 innerhalb der Meßgenauigkeit ein linearer Zusammenhang der aufgetragenen Größen. Es gilt also auf beiden Seiten der Linien eine Gesetzmäßigkeit der Form

$$k = \frac{\text{const}}{(\lambda - \lambda_0)^q} \quad (3)$$

Die Bestimmung der Konstanten ist infolge der großen Streuung der gemessenen Werte nicht mit großer Genauigkeit möglich. Die eingezeichneten Geraden entsprechen den Beziehungen ( $\lambda$  in Å) für die langwellige Seite

$$\left. \begin{aligned} \frac{\ln 1/i}{qp} &= \frac{1,2 \cdot 10^{-25}}{(\lambda - \lambda_0)^{1,5}}, \\ k &= \frac{3,3 \cdot 10^{-16}}{(v_0 - v)^{1,5}} qp, \end{aligned} \right\} \quad (4a)$$

für die kurzwellige Seite

$$\left. \begin{aligned} \frac{\ln 1/i}{qp} &= \frac{0,65 \cdot 10^{-25}}{(\lambda - \lambda_0)^2}, \\ k &= \frac{0,52 \cdot 10^{-10}}{(v - v_0)^2} qp. \end{aligned} \right\} \quad (4b)$$

Diese Beziehungen, bei welchen den Exponenten von  $(\lambda - \lambda_0)$  die theoretisch zu erwartenden Werte gegeben sind, stellen die Beobachtungen mit befriedigender Genauigkeit dar. (4b) entspricht der bereits früher festgestellten Tatsache, daß auf der kurzwelligen Seite der Intensitätsverlauf

die gleiche Form hat, die aus der Lorentzschen Theorie der Stoßdämpfung folgt. Bei großen Abständen zeigt Fig. 2 jedoch eine beginnende systematische Abweichung von (4b) (vgl. dazu weiter unten). (4a) ist die quantitative Fassung der früheren Aussage, daß auf der langwelligen Seite der Intensitätsabfall langsamer erfolgt, als es nach der Lorentz-Verteilung der Fall sein sollte.

Die Überlegungen von Kuhn und London, mit denen diese Ergebnisse nun verglichen werden sollen, zeigen, daß die Lorentz-Verteilung nur als Grenzfall aufzufassen ist. Die der Stoßzahl proportionale Halbweite der Stoßdämpfung verschwindet nämlich bei sehr kleinen Relativgeschwindigkeiten der beteiligten Atome (tiefe Temperatur, große Masse). Es bleibt jedoch wegen der Wechselwirkung mit den benachbarten Atomen eine Verbreiterung bestehen, deren Verlauf bei kleinen Dichten des verbreiternden Gases aus den Potentialkurven, d. h. den Termwerten des absorbierenden Atoms als Funktion des Abstandes vom nächstbenachbarten störenden Atom, hergeleitet werden kann. Die Differenz der beiden Potentialkurven für den unangeregten und den angeregten Zustand ergibt die Schwingungszahl, die bei einem bestimmten Abstand des störenden Atoms absorbiert wird. In diesem Falle wird die von einer unendlich dünnen Schicht im Schwingungsbereich  $\nu$  bis  $\nu + d\nu$  absorbierte Intensität, d. h. der Absorptionskoeffizient  $k$ , der Häufigkeit proportional, mit welcher ein Abstand zwischen  $r$  und  $r + dr$  auftritt. Es wird dann

$$k(\nu) d\nu = 4\pi r^2 dr n \int_{-\infty}^{+\infty} k(\nu) d\nu, \quad (5)$$

wenn  $n$  die Anzahl der störenden Atome pro  $\text{cm}^3$  ist.  $\int_{-\infty}^{+\infty} k d\nu$  ist vom Druck nur schwach abhängig und kann deshalb durch den Wert  $\rho/16\pi\nu_0$  für unendlich kleinen Druck ersetzt werden. Für große Abstände  $r$  wird der Verlauf der Potentialkurven durch die Polarisationskräfte bestimmt, die nach London<sup>1)</sup> in erster Näherung die Anziehungspotentiale

$$V = -\frac{Ch}{r^6} \quad (6)$$

ergeben. Im allgemeinen ist  $C_b$  für den angeregten Zustand größer als  $C_a$  für den unangeregten Zustand. Dann ergeben große Abstände  $r$  Bei-

<sup>1)</sup> F. London, ZS. f. phys. Chem. (B) **11**, 222, 1930.

träge nur auf der langwelligen Seite der Linie. Für den Zusammenhang zwischen  $\nu$  und  $r$  gilt

$$\nu = \nu_0 - \frac{C}{r^6}, \quad (C = C_b - C_a > 0). \quad (7)$$

Damit ergibt sich für die langwellige Seite der Linie

$$k = \frac{\varrho n C^{1/2}}{24 \nu_0 (\nu_0 - \nu)^{3/2}}. \quad (8)$$

Für kleine Abstände  $r$  der störenden Atome sind allgemeine Aussagen über den Verlauf der Potentialkurve nicht möglich. Der aus der Häufigkeitsverteilung (5) folgende Beitrag zum Absorptionskoeffizienten wird mit abnehmendem  $r$  wegen des Faktors  $r^2$  kleiner. Für kleine Abstände  $r$ , die Beiträge auf der kurzwelligen Seite der Linie ergeben, nimmt  $d\nu/dr$  immer größere Werte an. Außerdem ist, sobald bei kleinen  $r$  das Abstoßungspotential für den Normalzustand überwiegt, ein Boltzmann-Faktor in (5) hinzuzufügen. Es ist deshalb zu erwarten, daß auf der kurzwelligen Seite der Linie aus der Häufigkeitsverteilung (5) nur sehr kleine Werte des Absorptionskoeffizienten hervorgehen. Die Beziehung (8) gilt also höchstens auf der langwelligen Seite der Linie und auch hier nur bei nicht zu kleiner Polarisierbarkeit der beiden beteiligten Atome, da sonst auch bei großen Werten von  $r$  der Potentialverlauf nicht nach (6) beschrieben werden kann. Der Einfluß der Relativbewegung der Atome läßt sich nach Kuhn und London berücksichtigen, indem man (8) über einen Frequenzbereich mittelt, dessen Größe

$$\Delta \nu = \frac{\bar{v}}{\pi} \sqrt{\left| \frac{d\nu}{dr} \right|} \quad (9)$$

von der mittleren Relativgeschwindigkeit  $\bar{v}$  der beteiligten Atome abhängt. Die durch (9) gegebene Unschärfe von (8) hängt nur schwach von dem Minimalabstand ab, in dem sich das störende Atom an dem gestörten Atom vorbeibewegt, so daß sich zu jedem  $(\nu_0 - \nu)$  eine gewisse mittlere Unschärfe angeben läßt. Diese mittlere Unschärfe wächst mit zunehmendem Abstand von der Linienmitte schwächer als  $(\nu_0 - \nu)$ . Das Verhältnis  $\Delta \nu / (\nu_0 - \nu)$  nimmt also mit wachsendem  $(\nu_0 - \nu)$  ab. Die Kuhnsche Intensitätsverteilung (8) gilt also für nicht zu große Geschwindigkeiten und für einen Bereich großer Werte von  $(\nu_0 - \nu)$  auf der langwelligen Seite der Linie. Dieser Bereich ist nach außen begrenzt, weil mit wachsendem  $\nu_0 - \nu$ , d. h. abnehmendem Abstand des störenden Atoms, die in dem Potentialgesetz (6) nicht berücksichtigten Abstoßungskräfte merklich werden.



Die Kuhnsche Intensitätsverteilung (8) unterscheidet sich durch die Abhängigkeit von der Schwingungszahl von der Verteilung

$$k = \frac{\varrho \delta_L}{32 \pi^2 \nu_0 (\nu - \nu_0)^2}, \quad (10)$$

die aus der Lorentzschen Theorie der Stoßdämpfung in einem gegen die Halbweite  $\delta_L$  (gemessen in Schwingungszahlen) großen Abstand von der Linienmitte folgt. Aus der Halbweite ergibt sich der optische Stoßradius  $\sigma$  nach der Beziehung

$$\delta_L = \sigma^2 n \bar{\nu}. \quad (11)$$

Der optische Stoßradius läßt sich auf dem von Weisskopf<sup>1)</sup> angegebenen Wege mit der in (8) auftretenden Konstanten  $C = C_b - C_a$  in Zusammenhang bringen. Es wird nach Kuhn<sup>2)</sup>

$$\sigma = \sqrt[5]{\frac{2,35 C}{\bar{\nu}}}. \quad (12)$$

Der Gültigkeitsbereich der Lorentz-Verteilung (10) läßt sich aus den Untersuchungen von Lenz entnehmen, die sich auf den Bereich kleiner Werte von  $|\nu - \nu_0|$  beziehen und ebenfalls unter Zugrundelegung des Potentialgesetzes (6) durchgeführt sind. Ihre Ergebnisse können wohl auch nur für Atome mit verhältnismäßig großen Polarisierbarkeiten Gültigkeit beanspruchen. Bei diesen liefert, wie oben erwähnt, das Gebiet kleiner Abstände  $r$ , in dem das Potentialgesetz (6) nicht mehr gilt, keinen merklichen Beitrag zur Häufigkeitsverteilung, und es erscheint plausibel, daß dann auch der Beitrag dieses Gebietes zu der Intensitätsverteilung nicht wesentlich ist, die von Lenz aus einer Fourier-Analyse des Schwingungsvorgangs hergeleitet wird. Nach Lenz gilt für nicht allzu große Werte von  $\nu_0 - \nu$  unter Vernachlässigung der Druckverschiebung

$$k = \frac{\varrho \delta_L [1 + 2 \pi \varepsilon (\nu_0 - \nu) \tau_0]}{8 \pi^2 \nu_0 [4 (\nu - \nu_0)^2 + \delta_L^2]}. \quad (13)$$

Dabei ist  $\tau_0 = \sigma/\bar{\nu}$ , und für das Potentialgesetz (6)  $\varepsilon = 0,25$ . Für kleine Werte von  $(\nu_0 - \nu) \tau_0$  geht die Lenzsche Verteilung (13) in die Lorentz-Verteilung (10) über, die danach als Grenzfall für große Geschwindigkeiten und kleine Abstände von der Linienmitte auftritt.

<sup>1)</sup> V. Weisskopf, Phys. ZS. **34**, 1, 1933. — <sup>2)</sup> Bei Weisskopf fehlt der Faktor 2,35.

Es zeigt sich also, daß die Kuhnsche Verteilung (8) als Grenzfall für sehr langsame Atome oder sehr große Abstände  $\nu_0 - \nu$  von der Linienmitte auftritt, dagegen die Lorentz-Verteilung als Grenzfall für große Relativgeschwindigkeiten der Atome oder für sehr kleine Abstände  $|\nu_0 - \nu|$  von der Linienmitte. Es erscheint unzweckmäßig, die beiden Verteilungen als Ausdruck verschiedener Effekte anzusehen. Bei mittleren Geschwindigkeiten ist zu erwarten, daß für sehr große  $|\nu_0 - \nu|$  die Kuhnsche Verteilung, für sehr kleine  $|\nu_0 - \nu|$  die Lorentz-Verteilung gilt, und daß das Übergangsgebiet bei kleinen  $|\nu_0 - \nu|$  durch die Lenzsche Verteilung beschrieben wird. Über den Übergang aus dieser letzten Verteilung in die Kuhnsche Verteilung sind vorläufig keine Aussagen möglich. Es erscheint aber plausibel, daß in diesem Übergangsgebiet die Abweichungen von der Lenzschen Verteilung klein sind, solange der daraus folgende Wert des Absorptionskoeffizienten größer ist als der aus der Kuhnschen Verteilung berechnete, und daß umgekehrt die Kuhnsche Verteilung auch bei verhältnismäßig großer Unschärfe (9) dann noch näherungsweise auftritt, wenn der aus ihr folgende Absorptionskoeffizient groß gegenüber dem nach Lorentz oder Lenz berechneten ist. Der erste Fall wird bei Atomen mit nicht zu geringer Polarisierbarkeit auf der kurzwelligen Seite auftreten können, für welche die Häufigkeitsverteilung nur einen kleinen Absorptionskoeffizienten liefert, während gleichzeitig der zweite Fall auf der langwelligen Seite verwirklicht ist.

Diesem Verhalten entsprechen die Beobachtungen bei Natrium-Argon, die auf der kurzwelligen Seite näherungsweise dem mit (10) identischen Verlauf (4b), auf der langwelligen Seite dem mit (8) identischen Verlauf (4a) folgen. Auf der kurzwelligen Seite kann der Intensitätsverlauf besser durch die Lenzsche Verteilung wiedergegeben werden. Die in Fig. 2 eingezeichnete gestrichelte Kurve entspricht der Beziehung für die kurzwellige Seite

$$\left. \begin{aligned} \text{bzw.} \quad \frac{\ln 1/i}{\varrho p} &= \frac{0,71 \cdot 10^{-25}}{(\lambda - \lambda_0)^2} [1 + 0,12 (\lambda - \lambda_0)], \\ k &= \frac{0,55 \cdot 10^{-10}}{(\nu - \nu_0)^2} [1 + 1,37 \cdot 10^{-12} (\nu_0 - \nu)] \varrho p. \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

Innerhalb der Meßgenauigkeit zeigen sich die Lorentz-Verteilung und die Lenzsche Verteilung fast im ganzen Bereich nahezu gleich gut geeignet zur Darstellung des beobachteten Verlaufs; bei den größten Abständen schmiegt sich (14) den Beobachtungen besser an als (4b). Man kann nun die Konstante  $C$  einerseits aus den Messungen auf der langwelligen Seite

nach (8), andererseits aus den Messungen auf der kurzwelligen Seite nach (10) bzw. (13), (11) und (12) berechnen. Es ergibt sich so

$$\begin{aligned} \text{aus der langwelligen Seite: } C &= 5,0 \cdot 10^{-32} \text{ cm}^6 \text{ sec}^{-1}, \\ \text{,, ,, kurzwelligen ,, } C &= 7,8 \cdot 10^{32} \text{ cm}^6 \text{ sec}^{-1} \text{ aus (4b),} \\ C &= 9,8 \cdot 10^{-32} \text{ cm}^6 \text{ sec}^{-1} \text{ ,, (14).} \end{aligned}$$

Die Übereinstimmung ist mit Rücksicht auf die große Ungenauigkeit, mit der sich wegen des Eingehens der fünften Potenz in (12) der Wert von  $C$  aus den Messungen auf der kurzwelligen Seite ergibt, vollkommen befriedigend. Berechnet man umgekehrt den optischen Stoßradius einerseits mit dem aus den Messungen auf der langwelligen Seite hergeleiteten Wert  $C = 5,0 \cdot 10^{-32}$  nach (12), andererseits nach (10) bzw. (13) und (11) aus den Messungen auf der kurzwelligen Seite, so erhält man

$$\begin{aligned} \text{aus der langwelligen Seite: } \sigma &= 6,7 \cdot 10^{-8} \text{ cm,} \\ \text{,, ,, kurzwelligen ,, } \sigma &= 7,3 \cdot 10^{-8} \text{ cm aus (4b),} \\ \sigma &= 7,7 \cdot 10^{-8} \text{ cm ,, (14).} \end{aligned}$$

Die Werte stimmen hinreichend miteinander überein und ergeben also eine befriedigende Bestätigung der Überlegung von Kuhn und London. Allerdings zeigt eine Abschätzung, daß die Unschärfe (9) im Bereich der Messungen von gleicher Größe und bei den kleinsten Abständen von der Linienmitte sogar mehrmals größer als der Abstand wird. Da jedoch über die Auswirkungen der Unschärfe keine Aussagen möglich sind, ist ein unbedingter Widerspruch zu den theoretischen Überlegungen wohl nicht darin zu sehen, daß in dem von den Messungen im wesentlichen nur erfaßten Übergangsgebiet zur Lorentz-Verteilung die Kuhnsche Verteilung den wirklichen Intensitätsverlauf noch ausreichend beschreibt.

## Eine metallische Verbindung von Lithium mit Ammoniak. Elektrische Leitfähigkeit und galvanomagnetische Effekte.

Von **Hans Jaffe** in Heidelberg.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Dezember 1934.)

Es wird gefunden, daß die gesättigte Lösung vom Lithium in flüssigem Ammoniak (etwa 4 Mol  $\text{NH}_3$  auf 1 Mol Li) bei  $-180^\circ$  zu einer festen Verbindung erstarrt, die wie die Lösung metallische Reflexion von kupferähnlicher Farbe zeigt. Der spezifische Widerstand der gesättigten Lösung ist etwa halb so groß wie der von Quecksilber bei Zimmertemperatur und nahezu temperaturunabhängig; der spezifische Widerstand des festen Körpers bei  $-190^\circ$  ist noch viermal kleiner und zeigt einen positiven Temperaturkoeffizienten von etwa 2%. Mit einer Dichte von 0,48 ist die gesättigte Lösung von Li in  $\text{NH}_3$  die leichteste bei Zimmertemperatur existierende Flüssigkeit. Die feste Verbindung zeigt einen normalen negativen Hall-Effekt; bei  $-190^\circ$  wird die Hall-Konstante zu  $R = -1,38 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{Amp. sec}$  gefunden. Daraus folgt, daß pro Atom Li genau ein freies Elektron vorhanden ist. Bei etwa  $-200^\circ$  wird eine Umwandlung der Substanz beobachtet, bei der die Hall-Konstante sprunghaft auf den vierfachen Wert ansteigt; gleichzeitig tritt eine starke Abhängigkeit des Widerstandes vom Magnetfeld auf. An der Flüssigkeit konnte mit Sicherheit nur eine obere Grenze für den Hall-Effekt nachgewiesen werden; es ist  $|R| < 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{Amp. sec}$ . Der experimentelle Befund wird auf Grund einer einheitlichen Vorstellung über die Struktur der festen Verbindung und der gesättigten Lösung gedeutet.

### I. Physikalische Eigenschaften der Lösungen von Metallen in flüssigem Ammoniak.

Flüssiges Ammoniak besitzt die einzigartige Fähigkeit, die Alkali- und Erdalkalimetalle bis zu hoher Konzentration atomar zu lösen<sup>1)</sup>. Die Metallatome erleiden dabei eine elektrolytische Dissoziation in die gewöhnlichen Metallionen und in Elektronen. Die elektrische Leitfähigkeit der gesättigten Lösungen kommt der von reinen Metallen nahe.

Diese Lösungen sind in doppelter Hinsicht von physikalischem Interesse: 1. Sie können als *verdünnte Metalle* aufgefaßt werden; man hat die Möglichkeit, einige Eigenschaften der Metalle in Abhängigkeit von ihrer Elektronenkonzentration zu untersuchen. 2. Das Studium der Wechselwirkung der Elektronen mit den Molekülen des Lösungsmittels kann neue Einsicht in die *Struktur der Flüssigkeiten* liefern.

<sup>1)</sup> In geringerem Maße zeigen auch einige organische Amine diese Eigenschaft.



Zum Beleg dieser Behauptungen ist ein Überblick über die bisher vorliegenden Arbeiten des Gebietes erforderlich. Man verdankt die wichtigsten C. A. Kraus und seinen Schülern<sup>1)</sup>. Hauptsächlich werden hier die Ergebnisse über die Lösungen des Natriums, die am besten bekannt sind, und über die des Lithiums erwähnt. Wesentliche Unterschiede zeigen die Lösungen der verschiedenen Alkalimetalle nur bei den höchsten Konzentrationen. Wo nicht anders bemerkt, beziehen sich die folgenden Angaben auf die normale Siedetemperatur des reinen Ammoniak, — 33°.

1. *Existenzbereich der Lösungen.* Bei — 33° löst Ammoniak Natrium bis zu einer Konzentration von 1 Mol Na auf 5,48 Mole NH<sub>3</sub> (IX). Die Löslichkeit nimmt mit *sinkender* Temperatur zu. Unterhalb — 42° tritt jedoch eine Mischungslücke auf, derart, daß beim Schmelzpunkt des reinen NH<sub>3</sub> (— 78°) einerseits nur hochverdünnte, andererseits nahezu gesättigte Lösungen existieren (IX). Der eutektische Punkt für festes NH<sub>3</sub>, Na und gesättigte Lösung liegt bei — 111° und einem Molverhältnis Na : NH<sub>3</sub> = 1 : 5,0<sup>2)</sup>.

Die *Löslichkeit des Lithiums* ist beträchtlich höher als die der anderen Alkalimetalle. Nach älteren Messungen<sup>3)</sup> beträgt sie unabhängig von der Temperatur 1 Mol Li auf 3,93 Mole NH<sub>3</sub>, nach neueren Messungen<sup>4)</sup> fällt sie von 1 Li : 3,60 NH<sub>3</sub> bei 0° auf 1 Li : 3,81 NH<sub>3</sub> bei — 63,5° ab.

Eine Eigentümlichkeit der gesättigten Li-Lösung ist ihr geringer *Dampfdruck*; er beträgt nur rund  $\frac{1}{100}$  von dem des reinen Lösungsmittels<sup>4)</sup>; erst bei + 70° (!) erreicht er 1 Atm.<sup>2)</sup>. Ein Überschuß des NH<sub>3</sub> von nur 2% erhöht den Dampfdruck jedoch schon auf das Dreifache<sup>4)</sup>. Die gesättigte Lösung des Li bleibt nach Ruff und Zedner bis in den Temperaturbereich der flüssigen Luft flüssig. Diese Autoren fanden beim Abkühlen der gesättigten Li-Lösung zum Unterschied von der gesättigten Na-Lösung keinen Haltepunkt im Zeit-Temperaturdiagramm. Ein Rührer blieb bei direktem Eintauchen des Versuchsgefäßes in flüssige

<sup>1)</sup> C. A. Kraus, zum Teil mit Mitarbeitern, zahlreiche Arbeiten, meist im Journ. Amer. Chem. Soc. Hier besonders wichtig: **30**, 653, 1323, 1908 (als I und II zitiert); **36**, 864, 1914 (III); **43**, 749, 2529, 1921 (IV u. V); **44**, 1941, 1949, 1922 (VI u. VII); **47**, 725, 1925 (VIII); **49**, 2206, 1927 (IX). Zusammenfassende Berichte: C. A. Kraus, Journ. Frankl. Inst. **212**, 537, 1931; ausführlicher: W. C. Johnson u. E. E. Meyer, Chem. Rev. **8**, 273, 1931. — <sup>2)</sup> O. Ruff u. J. Zedner, Chem. Ber. **41**, 1948, 1908. Diese Autoren lassen es offen, ob die gesättigte Lösung zu einem eutektischen Gemisch oder einer festen Verbindung Na (NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub> erstarrt. Die von ihnen beobachtete graue Farbe entspricht dem, was man bei einem Eutektikum erwartet. Vgl. dagegen S. 751. — <sup>3)</sup> O. Ruff u. E. Geisel, Chem. Ber. **39**, 828, 1906. — <sup>4)</sup> W. C. Johnson u. M. Piskur, Journ. phys. Chem. **37**, 93, 1933.

Luft in der Lösung beweglich<sup>1)</sup>. Eine Mischungslücke wird beim Li ähnlich wie beim Na beobachtet.

Diese merkwürdigen Verhältnisse veranlaßten Benoit<sup>2)</sup>, die gesättigte Lösung des Li als *flüssige Verbindung*  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4$  zu betrachten. Weitere Versuche, die er zur Begründung dieser Auffassung anstellte, wurden jedoch von Kraus (VIII) als fehlerhaft erkannt. Als wichtigstes Gegenargument führte Kraus an, daß die gesättigte Lösung dem ganz-zahligen Molverhältnis 1:4 nicht entspricht.

2. *Dichtemessungen* an Na-Lösungen haben ergeben, daß das Volumen der gesättigten Lösung die Summe der Volumina von Lösungsmittel und Gelöstem pro Mol Metall um 41 ccm übertrifft (IX)<sup>3)</sup>. Bei der gesättigten Kaliumlösung beträgt der Volumenüberschuß 27 ccm pro Mol K<sup>3)</sup>. Volumenzunahmen dieser Größe beim Lösen sind durchaus einzigartig.

3. *Die elektrische Leitfähigkeit* stark verdünnter Alkalimetalllösungen ist einigemal größer als die von gewöhnlichen Salzlösungen gleicher Konzentration in flüssigem  $\text{NH}_3$ . Messungen von *Konzentrationsspannungen* und Beobachtung von *Ionenwanderung* beim Stromdurchgang durch die verdünnten Metallösungen ergeben, daß etwa  $\frac{1}{7}$  des Stromes von den positiven Ionen des Metalls getragen wird (II, III).

Mit zunehmender Konzentration beobachtet man zunächst erwartungsgemäß eine Abnahme der Äquivalentleitfähigkeit. Diese erreicht jedoch bei einer Konzentration von 0,05 Mol/Liter ein Minimum und *steigt* dann nach Form einer *Exponentialfunktion* an (IV). Der spezifische Widerstand der *gesättigten Na-Lösung* beträgt nur  $2,0 \cdot 10^{-4} \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$  (V). Daraus folgt eine Äquivalentleitfähigkeit von  $10^6 \frac{1/\text{Ohm} \cdot \text{cm}}{\text{Mol} \cdot \text{cm}^3}$ , das ist tausend-

mal soviel wie bei größter Verdünnung. Für die Li-Lösung reichen die Leitfähigkeitsmessungen von Kraus nicht bis zur Sättigungskonzentration. Konzentrationsspannungen und Transport von Materie bei Stromdurchgang sinken bei steigender Konzentration auf unmeßbar kleine Werte ab (III).

Der *Temperaturkoeffizient* der Leitfähigkeit ist für verdünnte Na-Lösungen  $+1,5\%/ \text{Grad}$  (IV), also von derselben Größenordnung wie bei Elektrolyten. Im Gebiet der minimalen Äquivalentleitfähigkeit hat der Temperaturkoeffizient ein scharfes Maximum von  $+4\%$ , dann sinkt er bis auf  $+0,06\%/ \text{Grad}$  für die gesättigte Na-Lösung ab (VII).

1) Vgl. dazu jedoch S. 751. — 2) F. Benoit, Bull. soc. chim. **33**, 908, 1923. — 3) W. C. Johnson u. E. E. Meyer, Journ. Amer. Chem. Soc. **54**, 3621, 1932.

Kraus schließt aus seinen Messungen, daß in den verdünnten Lösungen die Alkaliatome in die positiven Alkaliionen und in Elektronen dissoziiert sind, die durch  $\text{NH}_3$ -Moleküle solvatisiert und infolgedessen nur um ein Geringes beweglicher sind als gewöhnliche Elektrolytionen. Mit steigender Konzentration wird ein anwachsender Teil der Elektronen frei beweglich wie im kompakten Metall; dieser übernimmt praktisch den gesamten Ladungstransport. Eine genaue Bestimmung des frei beweglichen Bruchteils der Elektronen scheint Kraus nicht möglich. Er nimmt an, daß ein Gleichgewicht zwischen solvatisierten und freien Elektronen eintritt, weil das Lösungsmittel nicht mehr zur Solvatisierung *aller* Elektronen ausreicht.

Vom Standpunkt der Quantenmechanik betrachtet L. Farkas<sup>1)</sup> die metallische Leitfähigkeit der konzentrierten Lösungen.

4. *Optisches Verhalten.* Die konzentrierten Lösungen zeigen metallische Reflexion, bei senkrechter Inzidenz von kupferroter Farbe. Bei zunehmendem Einfallswinkel schlägt die Farbe über Messinggelb nach Grün um; bei nahezu streifender Inzidenz beobachtete ich an der gesättigten Li-Lösung bei einfallendem natürlichen Licht vollkommene Farblosigkeit des reflektierten. In dünnen Schichten, wie sie durch Benetzung von Glasflächen bestehen, ist die konzentrierte Lösung blau durchscheinend; dieselbe Farbe zeigen verdünnte Lösungen. Spektrale Untersuchung ergibt, fast identisch für alle Metalle, eine durch das Sichtbare<sup>2)</sup> und nahe Ultraviolette<sup>3)</sup> von Rot gegen Violett monoton abfallende Absorption. Der molare Absorptionskoeffizient erreicht einen etwas höheren Wert als der des Kaliumpermanganats.

5. Im Gegensatz zu den Alkalimetallen sind bei den *Erdalkalien* neben den Lösungen in flüssigem  $\text{NH}_3$  feste Verbindungen der Zusammensetzung  $\text{Me}(\text{NH}_3)_6$  mit Sicherheit bekannt; sie zerfallen bei höherer Temperatur, ohne zu schmelzen, in Metall und  $\text{NH}_3$ -Gas. Kraus stellt qualitativ „metallische Leitfähigkeit“ fest (I). Die Farbe ist die der konzentrierten Lösungen. Kraus (I) und Biltz<sup>4)</sup> nehmen an, daß die festen Verbindungen aus Komplexionen  $[\text{Me}(\text{NH}_3)_6]^{++}$ , wie sie von Amminsalzen bekannt sind, und freien Elektronen aufgebaut sind. Mangels röntgenographischer oder elektrischer Messungen beruht diese Annahme auf unsicheren chemischen Analogieschlüssen.

<sup>1)</sup> L. Farkas, ZS. f. phys. Chem. (A) **161**, 355, 1932. — <sup>2)</sup> G. E. Gibson u. W. L. Argo, Phys. Rev. **7**, 33, 1916; Journ. Amer. Chem. Soc. **40**, 1327, 1918. — <sup>3)</sup> R. A. Ogg, P. A. Leighton u. F. W. Bergstrom, Journ. Amer. Chem. Soc. **55**, 1754, 1933. — <sup>4)</sup> W. Biltz, ZS. f. Elektrochem. **26**, 374, 1920.



## II. Ziel und Gedankengang der Untersuchung.

Die vorliegende Arbeit sollte zunächst durch Messung des *Halleffektes* über *Zahl* und *Beweglichkeit* der in den konzentrierten Alkali-Ammoniaklösungen vorhandenen freien Elektronen Aufschluß geben.

Herrscht längs eines Leiters die elektrische Feldstärke  $E_{\text{prim}}$ , senkrecht dazu eine magnetische Kraftflußdichte  $B$ , so tritt nach der Kräftegleichung der Elektronentheorie senkrecht zu beiden eine elektrische Feldstärke — „Hallfeldstärke“ — auf; für diese gilt, wenn  $v$  die Beweglichkeit der Träger (mittlere Geschwindigkeit/elektrische Feldstärke) bedeutet<sup>1)</sup>:

$$E_H = v \cdot E_{\text{prim}} \cdot B. \quad (1)$$

Vorausgesetzt ist dabei, daß nur Träger *einer* Art merklich beweglich sind.

$d$  und  $b$  seien Dicke und Breite einer Platte des spezifischen Widerstandes  $\varrho$ ; dann lautet das Ohmsche Gesetz:  $E_{\text{prim}} = \frac{\varrho i}{d \cdot b}$  ( $i$  = Primärstromstärke). Die an den Schmalseiten der Platte abgenommene Hallspannung ist  $P = E_H \cdot b$ . Somit geht (1) über in

$$P = v \varrho \frac{i \cdot B}{d} = R \frac{i \cdot B}{d} \quad (2a)$$

mit

$$R = v \varrho = 1/\mu C, \quad (2b)$$

wenn  $\mu$  die molare Konzentration der Ladungsträger und  $C$  ihre molare Ladung bedeutet. Bei Benutzung des internationalen Maßsystems<sup>2)</sup> ist für Elektronen  $C = -96\,500$  Amp. sec/Mol und die „Hallkonstante“

$$R = -\frac{1}{96\,500 \mu} \text{ cm}^3/\text{Amp. sec}^3. \quad (3)$$

$R$  bedeutet also die *reziproke* Ladungsdichte der Leitungselektronen.

Als Beispiel betrachten wir den Halleffekt des kompakten Lithiums. Es wurde gemessen:  $R = -1,7 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{Amp. sec}^4$ . Daraus folgt nach (3)

<sup>1)</sup> Ersetzt man die grobe Betrachtung des Leitungsvorgangs als einer gleichförmigen Bewegung der Träger in einem widerstehenden Medium durch eine statistische Berechnung, so ergibt die klassische Statistik auf der rechten Seite von (1) einen Faktor  $3\pi/8 \sim 1,17$ . Nach der Fermi-Statistik kommt dieser Faktor wieder in Fortfall. — <sup>2)</sup> Die Einheit der magnetischen Kraftflußdichte ist im internationalen System  $1 \text{ Volt} \cdot \text{sec}/\text{cm}^2 = 10^8 \text{ Gauß}$ . — <sup>3)</sup> Das Vorzeichen von  $R$  wird so definiert, daß der Ablenkung negativer Träger ein negativer Wert von  $R$  entspricht. — <sup>4)</sup> Landolt-Börnstein, Erg.-Bd. I, S. 666. Dort sind die Hall-Konstanten in elektromagnetischen Einheiten,  $\text{cm}^{5/2} \text{ g}^{-1/2}$ , angegeben. Die Umrechnung erfolgt nach der Beziehung  $1 \text{ cm}^3/\text{Amp. sec} = 10 \text{ cm}^{5/2} \text{ g}^{-1/2}$ .



eine Konzentration der Elektronen von  $0,061 \text{ Mol/cm}^3$ . Dagegen ergibt sich aus Atomgewicht und Dichte eine Konzentration der Li-Atome von  $0,077 \text{ Mol/cm}^3$ .

Es waren technische Gründe, die für eine erste Untersuchung die *gesättigte Lösung des Li* am besten geeignet erscheinen ließen, vor allem der Umstand, daß sie wegen ihres geringen Dampfdruckes bequem bei Zimmertemperatur gehandhabt werden kann <sup>1)</sup>.

Zur Umrechnung von Gleichung (2a) auf Gleichung (1) muß die *Leitfähigkeit* und zum Vergleich der Elektronen- mit der Atomkonzentration die *Dichte* bekannt sein. Diese an der gesättigten Li-Lösung bisher nicht gemessenen Größen wurden also, ohne Anspruch auf große Genauigkeit, bestimmt; davon handelt Abschnitt IV, § 1 und 3, S. 751 und 753.

In der ges. Li-Lösung ist das Metall etwa auf das zehnfache Volumen verdünnt. Nach den Vorstellungen von Kraus (vgl. oben S. 744) sollte in dieser Lösung nur ein Bruchteil der Valenzelektronen des Li frei beweglich sein. Solvatisierte Elektronen und die positiven Ionen haben wegen ihrer minimalen Beweglichkeit keinen Einfluß auf den Halleffekt. Die Untersuchung wurde also gemäß Gleichung (3) in Erwartung eines besonders großen Effektes begonnen.

Das Experiment bestätigte diese Erwartung nicht (Abschnitt IV, § 4, S. 754). Es wurde eine obere Grenze für den Effekt gefunden, aus der folgt, daß mindestens 60% der insgesamt vorhandenen Valenzelektronen dauernd Leitungselektronen sind. Eine bessere Beantwortung des gestellten Problems wurde auf einem Umweg erhalten: Es wurde gefunden, daß die ges. Li-Lösung bei  $-180^\circ$  zu einer festen Verbindung erstarrt. An dieser kann der Halleffekt einwandfrei gemessen werden (§ 5, S. 755). Die Messung ergibt, daß sämtliche Elektronen frei sind. Die feste Verbindung verhält sich zur ges. Lösung wie ein Metall zu seiner Schmelze. Man darf also für Verbindung und Lösung dieselbe chemische und elektrische Struktur

---

<sup>1)</sup> Die früher vielfach vertretene Meinung, daß in Flüssigkeiten überhaupt kein Halleffekt auftritt, ist hinfällig, seit H. Zahn, Naturwissensch. **18**, 1848, 1930, sowie J. Kikoin und I. Fakidow, ZS. f. Phys. **71**, 393, 1931, an flüssiger Na—K-Legierung den Halleffekt in guter Übereinstimmung untereinander und mit der Theorie gefunden haben. Abnorm kleine Halleffekte oder solche falschen Vorzeichens sind nur bei *mehrwertigen* Metallen mit hoher Elektronendichte beobachtet worden. Dafür gibt die neueste Entwicklung der Metall-elektronentheorie ein qualitatives Verständnis; vgl. etwa: Sommerfeld u. Bethe im Handb. d. Phys. XXIV/2, 2. Aufl., S. 563f. Es besteht aber kein experimenteller oder theoretischer Grund, für die Lösung eines einwertigen Metalls an der im Text abgeleiteten einfachen Beziehung zwischen Hallkonstante und Elektronendichte zu zweifeln.

annehmen. Eine Vorstellung über diese Struktur wird in Abschnitt V entwickelt, während § 6 von Abschnitt IV Beobachtungen vorläufiger Art an der festen Verbindung bei tiefsten Temperaturen bringt.

### III. Experimentelles.

1. *Bau einer vakuumdichten Küvette von rechteckigem Querschnitt.* Zur Untersuchung des Halleffektes benötigt man den Leiter nach Gleichung (3), S. 745 in Form einer möglichst dünnen Platte. In unserem Falle galt es also eine vakuumdichte, tief kühlbare Küvette von schmalen, rechteckigem Querschnitt herzustellen. Das gelang nach einem Gedanken von Dr. W. Kröbel auf folgende Weise<sup>1)</sup>:

Aus einer Glasplatte von 0,5 bis 1,2 mm Dicke — Objektträger oder photographische Platte — werden zwei gleiche Stücke, z. B. 15 mal 75 mm<sup>2</sup>, und zwei Streifen von derselben Länge und etwa 2 mm Breite geschnitten. Die Streifen werden 20 mm von einem Ende geteilt und längs der Ränder zwischen die beiden Platten gelegt. In die Teilung der Streifen kommt ein Platindraht von 0,1 mm Stärke zu liegen, der nach beiden Seiten einige Zentimeter herausragt. Das Ganze wird an einem Ende durch eine Flachklammer, am anderen durch eine kleine Drahtfeder zusammengehalten und in einen elektrischen Ofen gebracht; ein Fortsatz der

Klammer ragt heraus und ist an einem Stativ drehbar befestigt. Der Ofen wird auf 450° geheizt und die Küvette durch ein seitliches Loch des Ofens mit der Gebläseflamme bearbeitet. Bei sorgfältiger Arbeit mit sehr spitzer Flamme, die die Ränder senkrecht zur Plattenebene trifft, gelingt es, die Streifen sauber mit den Platten zu verschmelzen, ohne daß ihr Innenrand verläuft oder daß sich die Platten weiter innen merklich durchbiegen. Der Platindraht schmilzt ohne Zutun dicht ein.



Fig. 1. Küvette von 1 mm innerer Dicke zur Messung des Hall-Effektes. Die Unregelmäßigkeiten auf der linken Seite rühren zumeist von Reflexen auf der Oberfläche her. Die feinen Hall-Elektroden in der Mitte der Platte sind auf der Reproduktion kaum zu erkennen. Oben rechts Spannungs-, links Stromzuführungen.

<sup>1)</sup> Dasselbe Prinzip ist von C. O. Fairchild, Journ. Opt. Soc. Amer. 4, 496, 1920 zur Herstellung optischer Gefäße verwandt worden.

Der Querschnitt der so gewonnenen Küvette weicht nur wenige Prozent vom Rechteck ab. Nach langsamem Erkalten wird der Platindraht im Inneren abgerissen; es bleiben kurze Spitzen, die in kleinen Vertiefungen sitzen und in die eigentliche Strombahn gar nicht hineinragen; ihre Versetzung gegeneinander beträgt nicht über 0,2 mm. Die Küvette kann nun ohne Gefahr in der offenen Gebläseflamme weiter verarbeitet werden. Fast alle untersuchten Platten verschmelzen sehr gut mit dem Glase Gege Eff von Fischer in Ilmenau (ein blauer und ein roter Streifen), das, wenig härter als gewöhnliches Thüringer Glas, sich mit diesem gut verbindet. Derart in Apparaturen eingebaute Küvetten sind durchaus vakuumdicht und halten nach nochmaligem Tempern bei 450° das Kühlen mit flüssiger Luft sicher aus<sup>1)</sup>.

2. *Meßanordnung.* Wie die Küvetten für die endgültigen Messungen weiter verarbeitet wurden, zeigt Fig. 2. In dieser hat das Rohr *C* eine innere Weite von 2,5 mm, die Erweiterungen *D* mehr als das Doppelte. Durch die 0,4 mm starken Platindrähte *J* wird der Strom zugeführt; die Elektroden *E* dienen zur Widerstandsmessung. Für diesen Zweck wurden auch besondere Gefäße gebaut, wo an Stelle der Küvette ein einfaches U-Rohr trat, zunächst von 1,2, später von 2 bis 3 mm Durchmesser. Gesonderte Elektroden für Stromzuführung und Spannungsabnahme sind bei den kleinen untersuchten Widerständen (etwa  $10^{-2}$  Ohm) unerläßlich. Die Kalibrierung der Gefäße erfolgte mit Quecksilber, das im Vakuum eingefüllt wurde. Zur Untersuchung bei tiefsten Temperaturen konnten die Meßgefäße abgeschmolzen und mit einem Glasbügel (*G* in Fig. 2) an einer Messingkappe befestigt werden, die auf einen Dewarzylinder paßte und das Kühlen mit flüssiger Luft unter vermindertem Druck oder mit flüssigem Wasserstoff ermöglichte.

Das Magnetfeld lieferte ein großer Elektromagnet nach Dubois von Hartmann & Braun. Die Weite der benutzten Kühlgefäße erforderte einen Polschuhabstand von 66 mm, Polschuhe waren Zylinder vom Durchmesser des Magnetkerns, 92 mm. Bis 20 mm von der Achse ergab das ein auf 2% konstantes Feld.

Zur Messung der Hallspannung diente ein Drehspulgalvanometer von Hartmann & Braun mit 2,1 Ohm innerem Widerstand und einer Empfindlichkeit von etwa  $1,6 \text{ cm}/10^{-6} \text{ Volt}$  bei 200 cm Skalenabstand für den aperiodischen Grenzfall. Die Genauigkeit der Spannungsablesung betrug  $0,5 \cdot 10^{-8} \text{ Volt}$ . In den Meßkreis war ein Widerstand von 1 Ohm

<sup>1)</sup> Herrn Glasbläser H. Kühn danke ich für sorgfältige Hilfe beim Anfertigen der Küvetten.

geschaltet, an den durch doppelte Unterteilung mit zwei Stöpselrheostaten Spannungen von  $10^{-7}$  Volt aufwärts gelegt werden konnten. Diese Vorrichtung diente zur Kompensation der Spannung, die schon ohne Magnetfeld infolge unvollkommener Symmetrie zwischen den Hallelektroden herrscht. Die Kompensation dieser Spannung war aber nur dann nötig, wenn sie wesentlich größer war als die vom Magnetfeld hervorgerufenen Spannungen, die sich als unabhängig von der Kompensation erwiesen. Bei gleichzeitiger Messung von Hall-Effekt und magnetischer Widerstandsänderung wurde letztere durch Kompensation der Spannung mit derselben Anordnung und direkte Strommessung mit einem Milliampereometer bestimmt. Zu Versuchen, die nur der Widerstandsmessung galten, diente eine Brückenschaltung nach Thomson oder ein Kompensationsapparat in Verbindung mit einem Normalwiderstand.

Die Verwendung von *Wechselstrom* zu Messungen an konzentrierten Lösungen ist wegen des Fehlens der Polarisierung ganz unnötig (vgl. Kraus III und IV).

Bei gutem Temperatúrausgleich wurden für Stromlosigkeit nie mehr als  $10^{-6}$  Volt zwischen den Hall- oder den Spannungselektroden beobachtet.

**3. Bereitung der Substanz.** Nach den älteren Messungen über die Löslichkeit des Li (Ruff und Geisel, l. c.) sollte es möglich sein, eine Lösung wohlbekannter Konzentration zu erhalten, indem man bei beliebiger Temperatur von einer Li-Lösung  $\text{NH}_3$  abpumpt, bis der Dampfdruck dem für die gesättigte Lösung charakteristischen geringen Wert nahekommt, und die Lösung dann vom ausgeschiedenen Metall abgießt. Im Laufe dieser Arbeit erschien die genauere Untersuchung von Johnson und Piskur (l. c.), nach der die Löslichkeit mit sinkender Temperatur beträchtlich abnimmt. Dennoch behielt ich die unten beschriebene Methode zur Be-

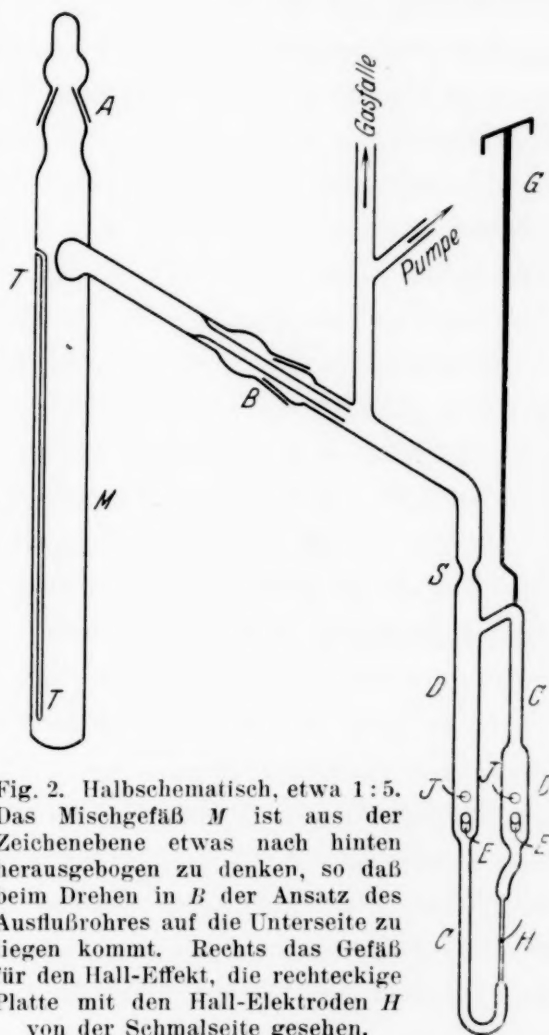


Fig. 2. Halbschematisch, etwa 1:5. Das Mischgefäß *M* ist aus der Zeichenebene etwas nach hinten herausgebogen zu denken, so daß beim Drehen in *B* der Ansatz des Ausflußrohres auf die Unterseite zu liegen kommt. Rechts das Gefäß für den Hall-Effekt, die rechteckige Platte mit den Hall-Elektroden *H* von der Schmalseite gesehen.



reitung der Lösung bei, da ich beim Abkühlen der bei Zimmertemperatur gesättigten Lösung nie eine Ausscheidung von Metall beobachtet habe, und da eine geringe Beimengung eines einigemal besser leitenden Materials, wie es metallisches Lithium für die untersuchte Substanz darstellt, auf die Leitfähigkeit nur einen unwesentlichen Einfluß hat.

Wasserfreies Ammoniak von Kahlbaum wird zur völligen Trocknung in einem kleinen Stahlzylinder über Natrium aufbewahrt. Von dort wird es zu Beginn des Versuchs etwa mit Atmosphärendruck in ein mit Kohlensäure-Aceton gekühltes Vorratsgefäß überdestilliert. Zur Entfernung letzter Gasspuren wird von dort etwa ein Zehntel des  $\text{NH}_3$  abgepumpt; auch das letzte Zehntel kommt wegen möglicher schwerflüchtiger Verunreinigungen nicht zur Verwendung. Ein Hg-Überlauf sichert gegen zu hohen Überdruck.

Lithium „in Würfeln“ von Kahlbaum wird unter reinem Benzol geschnitten, möglichst blank geschabt, über dem Schliff *A* (Fig. 2), aus dem trockener Stickstoff ausströmt, rasch mit Filtrierpapier getrocknet, und in das Gefäß *M* geworfen. Dann wird schnell evakuiert und so lange gepumpt, bis der Druck in *M* bei längerem Stehen nicht über  $1/1000$  mm steigt. Jetzt wird *M* mit Kohlensäure-Acetongemisch gekühlt und aus dem Vorratsgefäß Ammoniak eindestilliert, meist nur so viel, daß Li im Überschuß bleibt. Von der so bereiteten Lösung wird so viel abgepumpt, daß sie sicher überall an Li gesättigt ist. Zur Durchmischung der Lösung kann das ganze Gefäß *M* im Schliff *B* gedreht werden; außerdem liegt ein schaufelförmiger Rührer im Gefäß, der magnetisch angehoben werden kann. Das nach außen offene Röhrchen *T* dient zur Einführung eines Thermoelements für die Aufnahme von Abkühlungskurven. Nunmehr läßt man die bei  $-80^\circ$  gesättigte Lösung sich auf Zimmertemperatur erwärmen. Danach bleibt auch bei häufigem Durchmischen der Dampfdruck etwa 1 Stunde lang unter dem Gleichgewichtswert für die gesättigte Lösung trotz der mit steigender Temperatur zunehmenden Löslichkeit. Nach hinreichend konstanter Einstellung des Druckes wird noch einmal kurz abgepumpt, so daß der Druck momentan weit unter den Gleichgewichtswert sinkt, und das Gefäß im Schliff *B* so weit gedreht, daß die Lösung in die Meßapparatur, in Fig. 2 z. B. eine Küvette zur Bestimmung des Halleffekts, fließt. Schließlich wird die Apparatur mit trockenem Stickstoff von etwa 500 mm Druck gefüllt. Dadurch wird die Lösung vollends durch die Abschmelzstelle getrieben, und das Abschmelzen geschieht ohne Gefahr des Springens, auch wenn sich beim Erwärmen aus hängengebliebenen Tropfen metallisches Li abscheidet; dieses verbindet sich mit dem Stickstoff zu  $\text{Li}_3\text{N}$ , das Glas nicht angreift. Außerdem soll der äußere Überdruck die Bildung von Gas-

blasen in der Lösung hintanhaltend. Um das ganz zu verhindern, ist Kühlung auf möglichst tiefe Temperaturen, mindestens  $-80^{\circ}$ , erforderlich. Doch reichte die kurze zum Abschmelzen nötige Zeit fast immer aus, um einzelne kleine Bläschen entstehen zu lassen, die auch beim Kühlen nicht mehr verschwanden; sie bestehen also jedenfalls nicht nur aus  $\text{NH}_3$ -Gas. Daß sich in der Zeit von 2 bis 3 Minuten durch Zersetzung merkliche Mengen von  $\text{H}_2$  bilden, ist kaum anzunehmen, denn die konzentrierte Li-Lösung kann stundenlang bei Zimmertemperatur stehen, bis sich pro ccm Lösung 1 ccm Gas von Atmosphärendruck gebildet hat. Die Erklärung muß vielmehr in der ungewöhnlichen Trägheit der Einstellung des Gleichgewichts zwischen Flüssigkeit und Gasphase gesucht werden (Kraus VIII). Zur vollständigen Beseitigung jeder Wasserhaut werden die Versuchsgefäße vor Bereitung der Lösung im Vakuum bei  $400^{\circ}$  ausgeheizt, doch scheint diese wie andere Vorsichtsmaßregeln auf die Blasenbildung von wenig Einfluß. Jedoch wird bei sauberem Arbeiten die Glaswandung erst nach einiger Zeit benetzt<sup>1)</sup>, so daß Blasen wenigstens erkannt werden können. Gestützt auf die Messung von Johnson und Piskur (l. c.) gebe ich für die untersuchte Lösung ein Molverhältnis  $\text{Li} : \text{NH}_3 = 1 : (3,65 \pm 0,15)$  an, in das der nach diesen Autoren beim Abkühlen ausfallende Anteil des Li noch eingerechnet ist.

#### IV. Messungen.

1. Die Dichte der Lösung wurde durch direkte Volumenausmessung und Auswägung bestimmt. Es ergab sich bei  $+19^{\circ}$ :  $d = 0,477 \pm 0,006$  und bei  $-80^{\circ}$ :  $d = 0,495 \pm 0,006$ . Die gesättigte Lösung von Lithium in Ammoniak ist demnach, soweit bekannt, die leichteste bei gewöhnlicher Temperatur existierende Flüssigkeit. Der mittlere Ausdehnungskoeffizient ergibt sich zu  $0,00036 \pm 10\%$ , also kleiner als ein Viertel von dem des reinen Ammoniaks in demselben Temperaturbereich ( $= 0,0016$ ). Das Volumen der gesättigten Li-Lösung übertrifft demnach das der reinen Bestandteile bei  $-33^{\circ}$  pro Mol Li um  $39,5 \pm 2$  ccm. Bei  $-80^{\circ}$  und Vergleich mit festem  $\text{NH}_3$  wird der Volumenüberschuß pro Mol Li fast 50 ccm, hier übertrifft das Volumen der Lösung dasjenige der Bestandteile um 55%. Die Konzentration der Li-Atome in der gesättigten Lösung ergibt sich bei  $-80^{\circ}$  zu  $\mu_{\text{Li}} = 0,71 \cdot 10^{-2}$  Mol/cm<sup>3</sup>.

2. Feste Verbindung. Im Gegensatz zu Ruff und Zedner konnte ich für die gesättigte Lösung von Li einen wohldefinierten *Erstarrungspunkt* bei

<sup>1)</sup> Darin unterscheidet sich die gesättigte Li-Lösung vorteilhaft von den konzentrierten Na-Lösungen, die mit großer Geschwindigkeit an allen Glaswänden entlangkriechen.

—  $181^{\circ} \pm 3^{\circ}$  feststellen. Der größere Teil der Unsicherheit liegt dabei an der Eichung des Thermoelements. Die feste Substanz zeigt die gleiche kupferähnliche Farbe wie die Flüssigkeit und behält sie bis ins Gebiet des

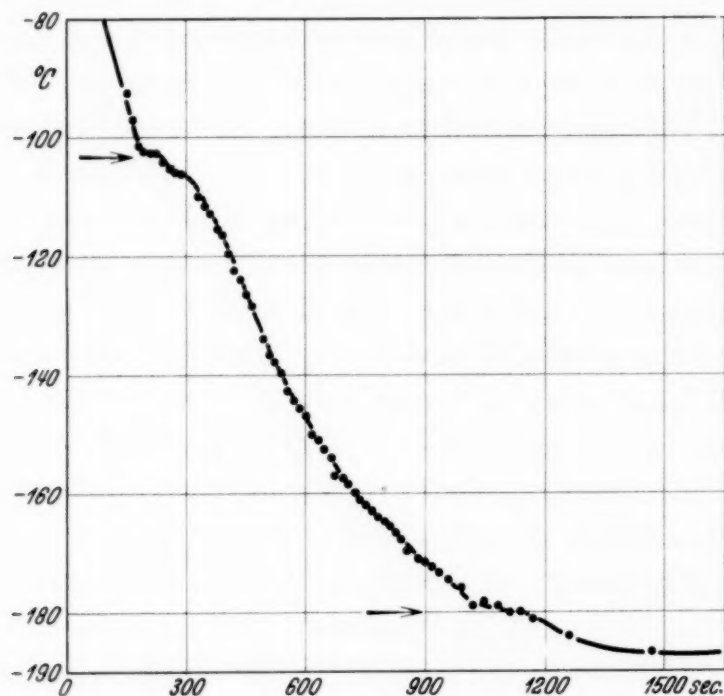


Fig. 3a. Abkühlungskurve einer Lösung von etwa 1 Li : 5  $\text{NH}_3$ . Kühlung mit flüssiger Luft unter Zwischenschaltung eines Glasmantels. Haltepunkte bei  $-102^{\circ}$  und  $-180^{\circ}$ .

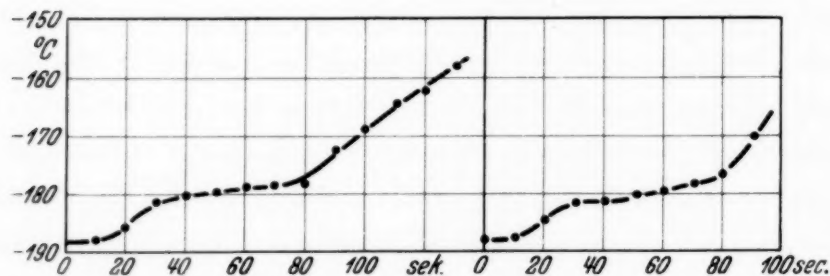


Fig. 3b.

Fig. 3c.

Fig. 3b und 3c. Erwärmungskurven einer Lösung von etwa 1 Li : 4  $\text{NH}_3$ . Nach Abkühlen durch direktes Eintauchen in flüssige Luft Erwärmung im freien Raum. Haltepunkt bei  $-180^{\circ}$ . Der weitere Verlauf der Kurve bis  $-50^{\circ}$  ist vollkommen glatt.

flüssigen Wasserstoffs bei. Wir haben es hier also mit einer festen *Verbindung* zu tun. Die Festlegung des Schmelzpunktes geschah zunächst durch Abkühlungs- und Erwärmungskurven. Fig. 3a zeigt die Abkühlungskurve einer zu etwa drei Viertel an Li gesättigten Lösung; diese wurde, zur Verlangsamung der Abkühlung von einem zweiten Glasgefäß umgeben, möglichst tief in flüssige Luft getaucht. Der Haltepunkt bei  $-100^{\circ}$  und

das anschließende flache Kurvenstück rührt von der Abscheidung des überschüssigen  $\text{NH}_3$  her. Außerdem zeigt sich aber einwandfrei eine Abflachung bei  $-180^\circ$ ; sie entspricht allerdings nur einer sehr geringen latenten Wärme, pro Mol  $\text{NH}_3$  noch nicht einem Zehntel der Schmelzwärme des reinen  $\text{NH}_3$ , wie ein roher Vergleich der beiden Halteperioden an Fig. 3a zeigt. Beachtet man noch, daß man nur bei Verwendung frischer flüssiger Luft und Vermeidung zu starker Wärmezuleitung von außen wesentlich unter  $-180^\circ$  kommen kann, so versteht man, daß Ruff und Zedner das Erstarren der Lösung nicht festgestellt haben. Noch deutlicher zeigt sich der Haltepunkt beim Wiedererwärmen. Die Fig. 3b und 3c sind an annähernd gesättigter Lösung aufgenommen, die im Gebiet von  $-100^\circ$  keine Spur einer Abflachung zeigte. Das Gefäß mit der Substanz war hier direkt in flüssige Luft getaucht, um tiefere Ausgangstemperaturen zu erhalten. Der Nullpunkt der Zeitachse entspricht dem Entfernen der Kühlung. Schließlich wurde das Schmelzen und Erstarren unmittelbar durch einen mit der Hand zu bewegenden Glasstab festgestellt, der nach Füllung des Gefäßes mit Stickstoff durch einen Schliff eingeführt wurde. Eindringende Luft störte nicht; denn die feste Substanz bleibt offen in flüssiger Luft tagelang blank. Beim Abkühlen war der Rührer  $2^\circ$  über dem angegebenen Schmelzpunkt ohne jeden Widerstand beweglich,  $1^\circ$  unter ihm jedoch schon vollkommen festgefroren. Beim Wiedererwärmen war  $1^\circ$  über dem Schmelzpunkt alles flüssig.

3. *Spezifischer Widerstand im flüssigen und festen Zustand.* Für den spezifischen Widerstand der gesättigten Li-Lösung ergab sich:

$$\rho = 0,64 \cdot 10^{-4} \text{ Ohm} \cdot \text{cm} \begin{array}{l} + 3 \% \\ - 20 \% \end{array}$$

Aus mehreren Meßreihen an verschiedenen Gefäßen ist das der niedrigste gefundene Wert. Es ist berechtigt, gerade diesen auszuwählen, weil hier alle systematischen Fehler einen zu *großen* Widerstand vortäuschen<sup>1)</sup>. Aus demselben Grunde muß eine weitere Fehlergrenze nach unten zugelassen werden. Ihr Ausmaß ergibt sich daraus, daß bei zwei anderen Meßreihen 10 bzw. 20% höhere Werte des Widerstandes gefunden wurden. Die einzelne Probe zeigte den geringsten Wert ihres Widerstandes stets kurz nach dem Einfüllen.

<sup>1)</sup> Eine Auseinandersetzung mit einer Arbeit von F. Griengl, F. u. K. Steyskal, Monatsh. f. Chem. **63**, 394, 1934 kann deshalb unterbleiben. Diese Autoren finden für den spezifischen Widerstand der gesättigten Li-Lösung das Sechsfache des hier angegebenen Wertes. Bei der Na-Lösung kommen ähnliche Abweichungen gegen Messungen von Kraus vor.



Den Temperaturkoeffizienten des Widerstandes konnte ich durch raschen Wechsel von Bädern der Temperaturen  $-80^{\circ}$  und  $-120^{\circ}$  (Pentanbad) zu  $-0,0002/\text{grad} \pm 50\%$  bestimmen. Die Leitfähigkeit zeigt also mit zunehmender Temperatur einen ganz geringen Anstieg.

Beim *Erstarren* der Lösung sinkt der Widerstand auf etwa ein Viertel des für die Flüssigkeit gefundenen Wertes. Für  $-190^{\circ}$  ergibt sich  $\varrho = 0,133 \cdot 10^{-4} \text{ Ohm} \cdot \text{cm} \pm 10\%$ . Bei der Fehlerbestimmung fiel der große *Temperaturkoeffizient* ins Gewicht; durch Mischen von flüssiger Luft verschiedener Zusammensetzung konnte dieser zu  $+0,02/\text{grad} \pm 50\%$  bestimmt werden. Abgesehen von einer langsamen Zunahme mit der ansteigenden Temperatur des Kühlmittels blieb der Widerstand der festen Substanz viele Stunden lang konstant.

Die auf den Gehalt an Li bezogene Äquivalentleitfähigkeit der Verbindung ergibt sich bei  $-190^{\circ}$  aus der vorliegenden Messung zu  $1,0 \cdot 10^7 \frac{1/\text{Ohm} \cdot \text{cm}}{\text{Mol}/\text{cm}^3}$ , also nahe gleich derjenigen im kompakten Metall bei gleicher Temperatur ( $= 1,08 \cdot 10^7 \frac{1/\text{Ohm} \cdot \text{cm}}{\text{Mol}/\text{cm}^3}$ <sup>1)</sup>). Für die gesättigte Lösung bei  $-80^{\circ}$  lauten die entsprechenden Zahlen  $2,2 \cdot 10^6$  und  $2,46 \cdot 10^6$ .

4. *Halleffekt der gesättigten Lösung bei  $-80^{\circ}$* . Versuche an zehn verschiedenen Proben von gesättigter Li-Lösung erbrachten als sicheres Ergebnis nur die Ungleichung:  $|R| < 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{Amp. sec.}$  Nach Gleichung (3), S. 745 folgt daraus die Konzentration der Elektronen  $\mu_{\text{El}} > 0,42 \cdot 10^{-2} \text{ Mol pro cm}^3$ , das ist 60% der Atomkonzentration des Li. Eine genauere Messung war wegen störender Nebeneffekte unmöglich; diese waren oft erstaunlich konstant und kommutierten ziemlich gut mit Strom oder Feldstärke, im Gegensatz zu Störungen, die andere Autoren bei Messung des Halleffekts in Flüssigkeiten gefunden haben. Von einem wirklichen Halleffekt unterschieden sich im vorliegenden Falle die Störeffekte durch weitgehende Unabhängigkeit vom *Betrag* des Stromes und des Feldes; auch waren sie für jede Küvette vollkommen anders. Die Ursache liegt vielleicht in der Verschiebung von Bläschen oder von Bereichen etwas verschiedener Konzentration, von der die Leitfähigkeit ja sehr stark abhängt. Zur Festlegung der angegebenen Grenze dienten vier Versuche an drei verschiedenen Küvetten, bei denen die Störeffekte verhältnismäßig gering waren.

Über die Festlegung der oberen Grenze hinaus erlauben es die Messungen bei gemeinsamer Betrachtung, einen negativen Halleffekt mit  $R = -1 \cdot 10^{-3}$

<sup>1)</sup> Nach den Messungen von W. Meissner u. B. Voigt, Ann. d. Phys. 7, 775, 1930, interpoliert.

bis  $2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{Amp. sec}$  als wahrscheinlich zu bezeichnen, doch ist dieses Ergebnis zu ungewiß, um weiter davon Gebrauch zu machen.

Zwei Messungen an verdünnten, etwa 1 normalen Lösungen zeigten, daß die Störeffekte hier mindestens proportional der Primärfeldstärke vergrößert sind. Damit war nach Gleichung (1), S. 745 die Auffindung des Halleffektes aussichtslos, selbst wenn die Abnahme der Äquivalentleitfähigkeit beim Verdünnen nur auf einer Verminderung der Zahl, nicht aber der Beweglichkeit der freien Elektronen beruhte.

5. *Halleffekt der festen Verbindung.* Nach Auffindung der festen Verbindung wurde der Halleffekt an dieser untersucht. Die Fig. 4a und 4b

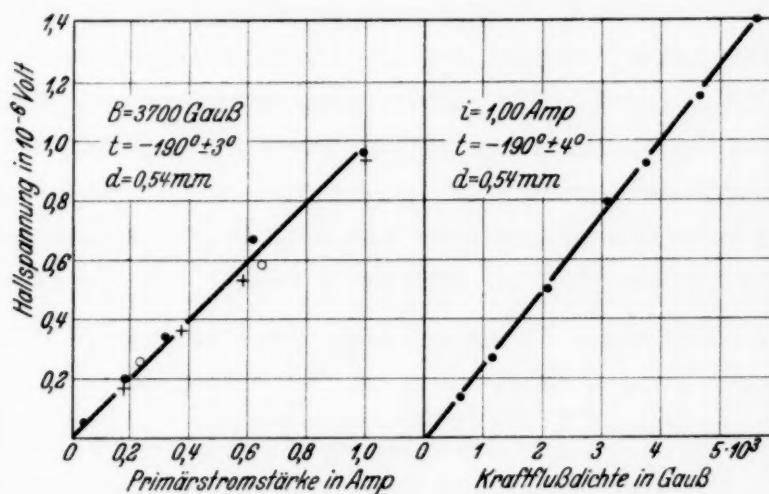


Fig. 4a und 4b. Hall-Effekt der festen Verbindung im „normalen“ Zustand.

zeigen die an einer 0,54 mm dicken Platte gefundene Hallspannung in Abhängigkeit von Stromstärke und magnetischer Kraftflußdichte. Jeder Punkt wurde durch Mitteln über die vier beim Kommutieren von Strom und Feld gemessenen Werte erhalten. Die Unsymmetrie der Ablesungen war bei den dargestellten Messungen bis 1 Amp. stets kleiner als 10%. Bei höheren Stromstärken war Symmetrie und Reproduzierbarkeit stärker gestört, wohl infolge von Stromwärme in den dünnen Zuleitungsdrähten. Die Punkte, Kreuze und Kreise in Fig. 4a entsprechen verschiedenen Meßreihen von 40 bzw. 10 Stunden Zeitabstand. Zwischen der ersten und zweiten Reihe war die Substanz außerdem für 1 Minute aus dem Kühlgefäß entfernt worden. Die Abweichung der Mittelwerte der einzelnen Reihen liegt unter 5%; nicht größer war der Einfluß einer Temperaturänderung von  $6^\circ$ .

Als Mittelwert ergibt sich:

$$R = -1,38 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{Amp. sec} \pm 10\%.$$

Daraus folgt nach Gleichung (1), S. 745 eine mittlere Beweglichkeit der Leitungselektronen von  $1,04 \cdot 10^{-2} \frac{\text{cm/sec}}{\text{Volt/cm}}$  und nach Gleichung (3) eine Konzentration von  $\mu_{\text{El}} = 0,75 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/cm}^3$ .

Zur Berechnung der Atomkonzentration nehmen wir eine Volumenverringerung von 5% beim Erstarren an; es wurde kein Anzeichen dafür beobachtet, daß sie besonders groß wäre. Dann ergibt sich unter Zugrundelegung des Molverhältnisses 1:3,65 die Atomkonzentration  $\mu_{\text{Li}} = 0,76 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/cm}^3$ . Nach den Löslichkeitsbestimmungen von Johnson und Piskur (l. c.) ist jedoch anzunehmen, daß sich beim Abkühlen ein Teil des Li kompakt abgeschieden hat<sup>1)</sup> und daß der Verbindung etwa das Molverhältnis von 1:4,0 zukommt. Dann wird  $\mu_{\text{Li}} = 0,71 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/cm}^3$ . Die Übereinstimmung zwischen der mittels des Halleffektes bestimmten Elektronendichte und der Atomkonzentration ist also ausgezeichnet<sup>2)</sup>.

Eine *Änderung* des Widerstandes mit dem Magnetfelde konnte nicht beobachtet werden; sie muß bei 5000 Gauß kleiner sein als 1:5000.

6. Ein merkwürdiges Verhalten zeigt die untersuchte Verbindung bei Temperaturen unter  $-190^{\circ}$ .

a) *Spezifischer Widerstand*. Beginnt man zur Herabsetzung der Temperatur die flüssige Luft abzupumpen, so beobachtet man zunächst, dem positiven Temperaturkoeffizienten entsprechend, ein Abnehmen des Widerstandes. Als bald tritt aber eine sprunghafte Zunahme auf, die sich in manchen Fällen noch einmal wiederholt. Dazwischen zeigt sich immer wieder die stetige Abnahme des Widerstandes mit der sinkenden Temperatur. Beim Endzustand von  $-215^{\circ} \pm 4^{\circ}$  wurden 1,1- bis 1,5mal höhere Widerstände beobachtet als bei  $-190^{\circ}$ . Bei allmählichem Wiedererwärmen steigt der Widerstand bis zur Erreichung der Siedetemperatur der flüssigen Luft gleichmäßig um rund 25% an, um dann wieder beinahe sprunghaft auf den Ausgangswert zurückzugehen. Diese plötzliche Abnahme des Widerstandes, in einem Falle auch der jähe Anstieg beim Abkühlen,

<sup>1)</sup> Der durch die Beimengung von kompaktem Li zur Verbindung entstehende relative Fehler im experimentellen Wert der Leitfähigkeit und der Hallkonstante ist kleiner als der relative Betrag der Verunreinigung. Der Beweis dieser Behauptung beruht auf den Tatsachen, daß 1. der gemessene Halleffekt ebenso wie der des reinen Li dem theoretischen Wert entspricht, und 2. die Äquivalentleitfähigkeit des Li im reinen Metall und in der Verbindung etwa gleich sind. — <sup>2)</sup> Bei Benutzung der Formel der klassischen Elektronentheorie wird  $\mu_{\text{El}}$  etwa 20% größer als  $\mu_{\text{Li}}$ , was offenbar nicht richtig sein kann. Die Diskrepanz liegt eben außerhalb der Fehlergrenze.

war mit einem klirrenden Geräusch verbunden. Meist bekommt das Gefäß Sprünge. Es geht also hier eine Volumenänderung vor sich.

Dieser Sachverhalt kann durch die Annahme gedeutet werden, daß die Substanz im Bereich von  $-200^{\circ}$  eine Umwandlung erleidet, bei der eine beträchtliche Zunahme der Dichte erfolgt. Dabei entstehende Risse und Lücken sind eine hinreichende Ursache für den erhöhten Widerstand, ohne daß über den wahren spezifischen Widerstand eine Aussage möglich wäre.

So wird auch verständlich, daß der spezifische Widerstand bei der Temperatur des siedenden Wasserstoffs ( $-252,8^{\circ}$ ) an einer Probe dreimal, an einer anderen zehnmal so groß gefunden wurde, wie in flüssiger Luft. Zwischen dem Siedepunkt des  $H_2$  und seinem Tripelpunkt ( $-259,2^{\circ}$ ) wurde wieder ein reproduzierbarer, negativer Temperaturkoeffizient des Widerstandes beobachtet; es ist:  $\varrho_{258}/\varrho_{252} = 0,61$ .

b) *Halleffekt*. Im Gegensatz zum Widerstand ist die Hallspannung, die nach Gleichung (3), S. 745 außer von den Materialkonstanten nur von

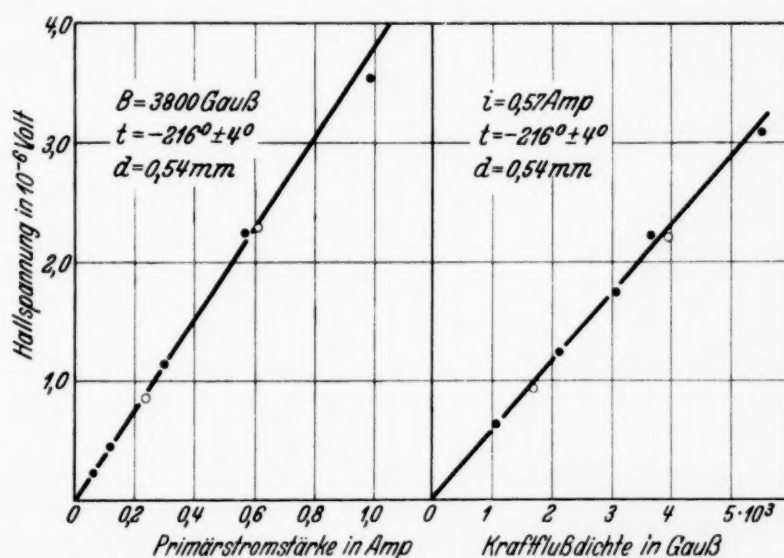


Fig. 5a.

Fig. 5b.

Fig. 5a und 5b. Halleffekt der bei tiefsten Temperaturen beständigen Phase; man beachte den gegen Fig. 4 im Verhältnis 5 : 2 verkleinerten Spannungsmaßstab.

der mittleren Dicke des Leiters abhängt, gegen Sprünge und Inhomogenitäten wenig empfindlich, solange sich diese während der Messungen nicht ändern. In der Tat ließ sich eine Hallkonstante für  $-216^{\circ} \pm 4^{\circ}$  einwandfrei festlegen, und zwar gilt:  $R = -5,4 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{Amp. sec} \pm 10\%$  (Fig. 5a und 5b). Der Temperaturkoeffizient von  $R$  ist sowohl bei  $-190^{\circ}$  wie bei  $-215^{\circ}$  kaum größer als 1% und läßt keinesfalls den Unterschied um den Faktor 4 zwischen  $-190$  und  $-215^{\circ}$  als einfachen



Temperaturgang deuten. Der Übergang zwischen den beiden Zuständen ist reproduzierbar: zwischen den in Fig. 5a und 5b durch Punkte und Kreise dargestellten Messungen lagen 24 Stunden; in dieser Zeit war die Substanz auf  $-188^{\circ}$  erwärmt worden und hatte bei  $-190^{\circ}$  den normalen Halleffekt gezeigt (dargestellt in Fig. 4a durch die Kreise). Die Rückkehr des Halleffektes auf den Ausgangswert erfolgt beim oder nach dem Wiedererwärmen anscheinend ebenso sprunghaft wie die des (scheinbaren) spezifischen Widerstandes.

In einem besonderen Fall, wo die Substanz von  $-252^{\circ}$  auf  $-190^{\circ}$  erwärmt wurde, trat die Rückverwandlung überhaupt nicht mehr ein. Der Widerstand blieb auf dem Doppelten des richtigen Wertes. Die Hallkonstante war  $R = -4,9 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{Amp. sec.}$ , also mehr als dreimal so groß wie sonst bei dieser Temperatur, aber unter Berücksichtigung eines Temperaturkoeffizienten in guter Übereinstimmung mit dem bei  $-216^{\circ}$  gefundenen Wert. Damit ist die Existenz von zwei Phasen, die sich mit Verzögerung umlagern, erwiesen.

c) Ein besonderes Kennzeichen der neuen Phase ist eine beträchtliche magnetische Widerstandsänderung. In Fig. 6 sind zwei Meßreihen dargestellt.

Bei  $-252,8^{\circ}$  sind die Widerstandsänderungen für eine gegebene Probe bis auf 1% reproduzierbar. Beim Tripelpunkt des  $\text{H}_2$  gab eine Kraftflußdichte von 3700 Gauß eine Widerstandszunahme von 17%.

Die Probe, die sich beim Erwärmen auf  $-190^{\circ}$  nicht in die normale Modifikation zurückverwandelt hatte, zeigte bei dieser Temperatur eine gut meßbare magnetische Widerstandszunahme von 0,4% bei 4000 Gauß.

Die Meßergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

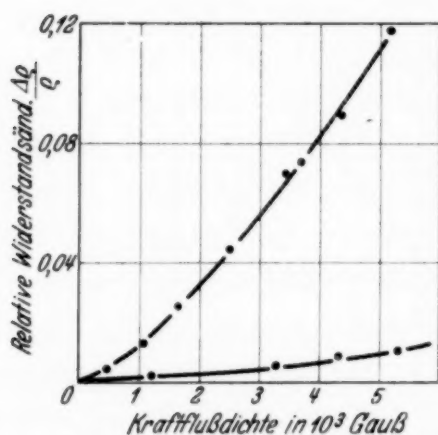


Fig. 6. Magnetische Widerstandsänderung der bei tiefsten Temperaturen beständigen Phase. Die flache Kurve bei etwa  $-205^{\circ}$ , die steile bei  $-252,8^{\circ}$

#### V. Über die Struktur der festen Verbindung und der Lösung.

Eine Extrapolation der Löslichkeitskurve des Li führt für  $-180^{\circ}$  ungefähr auf ein Molverhältnis  $\text{Li} : \text{NH}_3 = 1 : 4$ . Für die feste Verbindung bietet sich also zwanglos die Formel  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4$ . Im Anschluß an die Vorstellungen von Kraus und Biltz (vgl. Abschnitt I, § 5) über die Erdalkaliammine nehmen wir an, daß diese Verbindung aus einem Gitter von Kom-

Tabelle 1.

Temperatur:	— 80 193	— 190 83	— 215 58	— 252,8 21	Centigrad Grad abs.
Spezifischer Widerstand	0,64	0,133	etwa 1,5 <sup>1)</sup>	etwa 4 <sup>1)</sup>	$\cdot 10^{-4}$ Ohm $\cdot$ cm
Relativer Fehler im Widerstand . . . .	20 %	10 %	—	—	
Temperaturkoeffizient des Widerstandes . .	— 0,02 %	+ 2 %	+ 2 %	+ 8 %	pro Grad
Hallkonstante . . . .	$ R  < 2,5$ ( $R = -1,5^2$ )	— 1,38 (— 4,9 instabiler Zustand)	— 5,4	—	$\cdot 10^{-3}$ cm <sup>3</sup> /Amp.sec
Relativer Fehler in der Hallkonstante . . .	—	10 %	10 %	—	
Temperaturkoeffizient des Halleffektes . .	—	< 1 %	etwa — 1% <sup>2)</sup>	—	pro Grad
Magnetische Wider- standsänderung für 4000 Gauß . . .	—	< 0,02 % (0,4 % instabiler Zustand)	2%	7,4 %	
Relativer Fehler in der magnetischen Wider- standsänderung . . .	—	—	50%	für ein- zelne Probe 3%	
Temperaturkoeffizient der magnetischen Widerstandsänderung	—	—	— 10%	— 30%	pro Grad

Schmelzpunkt der Verbindung:  $-181^0 \pm 3^0$ ,

Dichte der Lösung bei  $-80^0$ :  $0,495 \pm 1,5 \%$ ,

Ausdehnungskoeffizient zwischen  $-80^0$  und  $+20^0$ :  $0,00036 \pm 10 \%$ .

plexionen  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]^+$  aufgebaut ist, zwischen denen die Valenzelektronen so frei wie im Alkalimetall selbst beweglich sind. Was aber für die Erdalkaliverbindungen nur Hypothese war, ist jetzt für die neue Verbindung  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4$  durch die Messung des spezifischen Widerstandes, seines positiven Temperaturkoeffizienten und besonders des Halleffektes bei  $-190^0$  gut fundiert.

Dagegen läßt der höhere Wert des Halleffektes für die unter  $-200^0$  beständige Phase schließen, daß hier nicht mehr alle Elektronen frei sind; die große magnetische Widerstandsänderung erinnert an Halbleiter.

<sup>1)</sup> Die Werte sind keine Materialkonstanten, sondern durch Schrumpfung entsteht. — <sup>2)</sup> Das negative Zeichen bedeutet Abnahme des Betrages des Halleffektes mit steigender Temperatur.

Das Verhältnis der Widerstände der gesättigten Lösung des Li und der festen Verbindung beim Schmelzpunkt ergibt sich durch Extrapolation zu 1:4,1; von dieser Größenordnung ist die Widerstandszunahme beim Schmelzen reiner Metalle. Die Schmelzwärme ist außerordentlich klein; die Farbe bleibt unverändert. Alles spricht dafür, daß die *gesättigte Lösung des Li in NH<sub>3</sub>* als die *geschmolzene Verbindung Li (NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>* zu betrachten ist.

Die Auffassung von Benoit (vgl. S. 743) erhält so eine neue Stütze. Das Gegenargument von Kraus, die Überschreitung des ganzzahligen Molverhältnisses, ist nicht mehr entscheidend, nachdem in neuerer Zeit sogar kristallisierte Verbindungen, besonders intermetallische, bekanntgeworden sind, die nur bei einer gewissen Abweichung von den stöchiometrischen Verhältnissen existenzfähig sind<sup>1)</sup>. Gewiß kann der Standpunkt vertreten werden, daß man die Bezeichnung „chemische Verbindung“ Systemen mit ganzzahligem Molverhältnis vorzubehalten hat. Unsere Auffassung von der *Struktur* der gesättigten Lösung wird dadurch nicht berührt. Wir nehmen an, daß wie bei der festen Verbindung *alle* Elektronen frei beweglich sind, während die NH<sub>3</sub>-Moleküle von den Li-Ionen festgehalten werden. Demnach werden 4 NH<sub>3</sub>-Moleküle von dem positiven Li-Ion mit größerer Energie gebunden als von dem negativen Elektron.

Die an der Flüssigkeit experimentell gesicherte untere Grenze von 60% für den freien Anteil der Elektronen ist mit dieser Annahme in Übereinstimmung und würde auch ohne Kenntnis des festen Körpers die Krausschen Vorstellungen eines Gleichgewichts zwischen freien und solvatisierten Elektronen für die *gesättigte Lösung des Li* unwahrscheinlich machen.

Betrachten wir die Verbindung Li (NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> als ein alkaliähnliches Metall, so schließt sie sich in mancher Hinsicht der Reihe der Alkalien nach dem Cäsium an:

1. Sie hat den tiefsten Schmelzpunkt.

2. Die bisher rätselhafte Volumenzunahme bei der Bildung der Lösungen und der festen Verbindung erscheint hier als Folge der bekannten Tatsache, daß zwischen dem Ionen- und Atomvolumen eine Differenz — auch Elektronenraum genannt<sup>2)</sup> — besteht, die in der Reihe der Alkalien von 11 ccm beim Li auf 40 ccm beim Cs anwächst. Nach Biltz<sup>3)</sup> ist allgemein das Volumen eines Amminions recht genau gleich der Summe der Volumina des Zentralions und der angelagerten NH<sub>3</sub>-Moleküle. Sei *Z* die Volumen-

<sup>1)</sup> Z. B.: E. Zintl u. A. Harder: ZS. f. phys. Chem. (A) **154**, 63ff., 1931.

— <sup>2)</sup> W. Biltz, Raumchemie fester Stoffe. S. 207. Leipzig 1934. —

<sup>3)</sup> Ebenda S. 332 ff.

zunahme bei der Bildung von 1 Mol der Verbindung und  $E$  der Elektronenraum, so gilt:

$$\begin{aligned} V_{[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]^+} &= 4 V_{\text{NH}_3} + V_{\text{Li}^+} = 80 \text{ cm}^3 \text{ (berechnet),} \\ V_{\text{Li}(\text{NH}_3)_4} &= 4 V_{\text{NH}_3} + V_{\text{Li}} + Z = 140 \text{ cm}^3 \text{ (gemessen),} \\ V_{\text{Li}} &= V_{\text{Li}^+} + E_{\text{Li}} = 11 \text{ cm}^3 \text{ (gemessen).} \end{aligned}$$

Durch Subtraktion der ersten Gleichung von der zweiten und Addition der dritten folgt:

$$V_{\text{Li}(\text{NH}_3)_4} - V_{[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]^+} = E_{\text{Li}(\text{NH}_3)_4} = E_{\text{Li}} + Z = 60 \text{ cm}^3.$$

Das „Komplexmetall“  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4$  hat also ein größeres Ionenvolumen als alle echten Metalle und dementsprechend einen größeren Elektronenraum. Die Volumenzunahme beim Entstehen der festen oder flüssigen Verbindung (gesättigten Lösung) ist die Differenz der Elektronenräume des Komplexmetalls und des Lithiums.

Die vorliegende Arbeit wurde von Herbst 1932 bis Sommer 1934 auf Anregung meines hochverehrten Lehrers, Prof. Dr. J. Franck, ausgeführt, dem ich größten Dank schulde. Den Assistenten des Instituts, vor allem Herrn Dr. W. Kröbel, danke ich für viele experimentelle Ratschläge. Besonders verpflichtet bin ich Herrn Prof. Dr. K. Clusius für Überlassung von flüssigem Wasserstoff aus dem Physikalisch-Chemischen Institut und Beratung für Arbeiten bei tiefen Temperaturen.

Göttingen, II. Physikalisches Institut der Universität.



(Aus dem Forschungs-Institut der AEG.)

## Über die Umwandlung von Lichtbildern in Elektronenbilder.

Von **W. Schaffernicht** in Berlin-Reinickendorf.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 17. Januar 1935.)

Es wird eine Versuchsanordnung beschrieben, mit der eine genügend fehlerfreie Umwandlung von Lichtbildern in Elektronenbilder möglich ist. Das umzuwandelnde Lichtbild wird auf eine lichtelektrische Kathode projiziert. Die dort ausgelösten Elektronen werden mit einer Anodenspannung von einigen Tausend Volt beschleunigt und durch eine magnetische Linse in der Ebene eines Fluoreszenzschirmes zu einem elektrischen Bild vereinigt. Es werden die Abbildungsbedingungen bei der benutzten Versuchszelle diskutiert und einige Ergebnisse mitgeteilt.

Wie in einer Arbeit von E. Brüche<sup>1)</sup> gezeigt wurde, läßt sich eine *photoelektrische* Kathode elektronenoptisch abbilden. Die mit ultraviolettem Licht aus einer photoelektrischen Metallschicht ausgelösten Elektronen werden durch eine hohe Anodenspannung beschleunigt und durch die Wirkung des Beschleunigungsfeldes und einer magnetischen Linse in der Ebene eines Fluoreszenzschirmes zu einem Elektronenbild vereinigt, das durch das Aufleuchten des Schirmes sichtbar wird.

Diese Methode läßt sich in zweifacher Weise anwenden. Erstens kann man bei *gleichmäßiger* Beleuchtung einer lichtelektrisch *inhomogenen* Kathode die Oberflächenstruktur und die spezifische Elektronenemission an den einzelnen Stellen der Kathode untersuchen<sup>2)</sup>. Zweitens kann man auf eine *gleichmäßig empfindliche* Kathode eine *inhomogene* Lichtverteilung, z. B. ein Lichtbild, projizieren und dadurch an den einzelnen Stellen der Kathode eine verschieden starke Emission von Elektronen erzeugen. Auf diese Weise läßt sich ein Lichtbild in ein Elektronenbild umwandeln. Diese zweite Möglichkeit eröffnet im besonderen der Fernsehtechnik einen neuen Entwicklungsweg, wie es in der Monographie der geometrischen Elektronenoptik näher ausgeführt ist<sup>3)</sup>. Hier konnte auch bereits über die ersten

<sup>1)</sup> E. Brüche, ZS. f. Phys. **86**, 448, 1933. — <sup>2)</sup> J. Pohl, ZS. f. techn. Phys. **12**, 579, 1934; H. Mahl, Tschermaks mineralog. u. petrogr. Mitt., im Druck. — <sup>3)</sup> E. Brüche u. O. Scherzer, Geometrische Elektronenoptik. Berlin, Springer, 1934. Dort wurde S. 262 gesagt: „Die Tatsache, daß eine lichtelektrische Platte sich elektronenoptisch abbilden läßt, wird vielleicht später insofern technische Bedeutung erlangen, als es jetzt auch möglich sein muß, einen lichtoptischen Strahlengang in einen elektronenoptischen Strahlengang umzuwandeln. Projizieren wir etwa das Bild mittels eines Achromaten auf eine plane Kaliumschicht und erzeugen wir mit den ausgelösten lichtelektrischen Elektronen ein

Versuche dieser Art, die J. Pohl durchführte, berichtet werden. Pohl konnte zeigen, daß sich ein mit ultravioletttem Licht auf eine Platinfolie projiziertes Bild eines Metallnetzes in ein entsprechendes Elektronenbild umwandeln läßt. In Fig. 1 ist ein solches von Pohl aufgenommenes Netzbild wiedergegeben.

Es soll im folgenden über unsere weiteren in dieser Richtung erhaltenen Ergebnisse berichtet werden. Zunächst ist noch vorzuschicken, daß mehrfach in inzwischen erschienenen Arbeiten der Gedanke der Umwandlung eines Lichtbildes in ein Elektronenbild diskutiert und zum Teil auch experimentell aufgegriffen ist, ohne daß uns allerdings genügend fehlerfrei umgewandelte Bilder bekanntgeworden sind. So versuchten Holst, de Boer, Teves und Veenemans<sup>2)</sup>, eine Empfindlichkeitssteigerung der photographischen Platte dadurch zu erreichen, daß sie das aufzunehmende Lichtbild auf eine Photoschicht projizierten, hinter der sich als Anode eine photographische Platte befand. Die aus der Photoschicht ausgelösten Elektronen wurden durch die Anodenspannung beschleunigt, so daß sie mit großer Energie auf die photographische Platte trafen und auf dieser eine dem ursprünglichen Bild entsprechende Schwärzungsverteilung erzeugten. Diese Methode, die es ermöglicht, bei Verwendung von ultrarotempfindlichen Photoschichten auch Aufnahmen dieses Spektralgebietes vorzunehmen, arbeitet also ohne elektrische oder magnetische Abbildungselemente, wie sie zur Erzeugung eines genügend scharfen und unverzerrten Bildes erforderlich sind. Weiterhin geht aus einer Veröffentlichung von Farnsworth<sup>3)</sup> hervor, daß das Problem der elektronenoptischen Bildumwandlung auch in der amerikanischen Fernsehtechnik Beachtung gefunden hat. Farnsworth berichtet über die ersten Ergebnisse der elektronenoptischen Bildaufnahme, Verstärkung und Fernsehübertragung und gibt an, auf diese Weise merkliche Fortschritte erzielt zu haben. Farnsworth schließt den Elektronenstrahlengang vollkommen durch ein langes

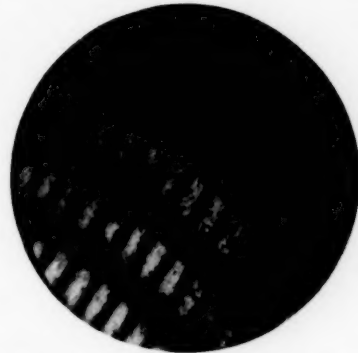


Fig. 1. Elektronenbild eines Netzes nach J. Pohl<sup>1)</sup>.

elektronenoptisches Bild, so werden wir für die „Steuerung“ und das „Auf-fangen“ dieses Bildes alle die Vorteile besitzen, die der elektronenoptische Strahlengang gegenüber dem lichtoptischen aufweist.“

<sup>1)</sup> Entnommen aus E. Brüche u. O. Scherzer, Geometrische Elektronenoptik; Fig. 323, S. 264. — <sup>2)</sup> G. Holst, J. H. de Boer, M. C. Teves, C. F. Veenemans, *Physica* **1**, 297, 1934. — <sup>3)</sup> P. T. Farnsworth, *Journ. Frankl. Inst.* **218**, 411, 1934.

homogenes Magnetfeld ein und erhält dadurch eine Bildumwandlung im unveränderten Maßstab.

Unsere Versuchsanordnung ist in Fig. 2 schematisch dargestellt. Ihr wesentlicher Bestandteil ist eine große Photozelle, in der sich als Anode *A*

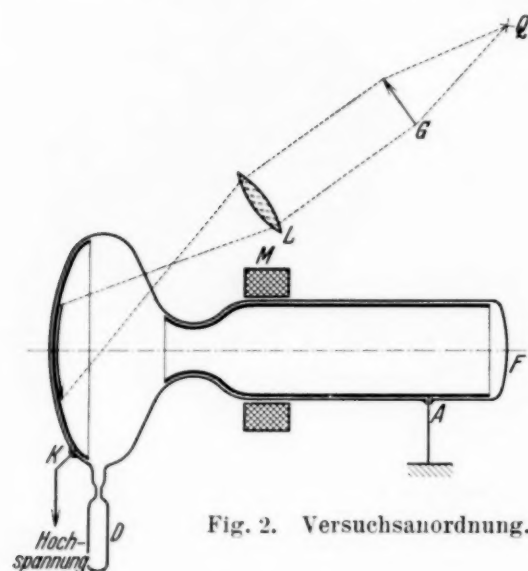


Fig. 2. Versuchsanordnung.

und Kathode *K* zwei chemisch niedergeschlagene Silberspiegel befinden. Die Kathode ist mit einer dünnen lichtelektrischen Schicht aus Kalium versehen, die mit Hilfe einer Destillationsvorrichtung *D* aufgedampft wird. Mit der Linse *L* wird auf der Kathode das lichtoptische Bild eines von der Lichtquelle *Q* durchleuchteten oder eines beleuchteten Gegenstandes *G* entworfen.

Entsprechend der Helligkeitsverteilung des lichtoptischen Bildes entsteht an den einzelnen Stellen der lichtelektrischen Kathode eine verschieden starke Elektronenemission. Die Elektronen werden durch das Anodenpotential, das bei den bisherigen Versuchen zwischen 1000 und 20000 Volt (Gleichrichter oder Influenzmaschine) gewählt wurde, beschleunigt und durch die magnetische Linse *M* in der Ebene des Fluoreszenzschirmes, der an der Stelle *F* an der Innenwand des Rohres aufgetragen ist, zu einem elektrischen Bilde vereinigt. Das elektrische Bild wird durch die auf den Schirm treffenden Elektronen sichtbar und kann von der Stelle *P* aus photographisch aufgenommen werden. Als magnetische Linse wurde eine ungepanzerter Magnetspule benutzt, deren Durchmesser 10 cm und deren Breite 3 cm betrugen. Die Spule hatte 3000 Windungen und wurde mit ungefähr 0,3 Amp. belastet. In Fig. 3 ist eine photographische Aufnahme der im Betrieb befindlichen Versuchsanordnung wiedergegeben. Bei dieser Aufnahme wurde das auf die Photokathode projizierte Lichtbild *LB* eines Kreuzes in ein entsprechendes Elektronenbild *EB* umgewandelt.

Die Versuchszellen, deren Länge in der Achsenrichtung etwa 40 cm betrug, wurden, nachdem sie ausgeheizt, gut evakuiert und mit einem Kaliumbelag versehen waren, abgeschmolzen. Die Herstellung einer brauchbaren photoelektrischen Schicht war mit gewissen Schwierigkeiten verbunden. Die Kaliumschicht mußte einerseits eine möglichst hohe Empfind-

lichkeit besitzen und andererseits aber auch stabil gegen Spannungsbelastung bis zu 20 kV sein. Außerdem war eine Homogenität der Photo-

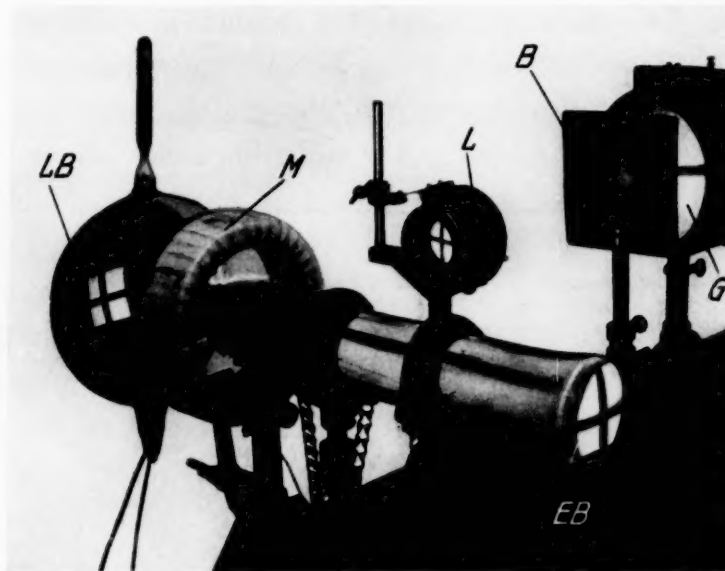


Fig. 3. Versuchsanordnung im Betrieb. *G* Gegenstand, *B* Blende, *L* Linse, *LB* Lichtbild, *M* magnetische Linse, *EB* Elektronenbild.

schicht über den gesamten Bereich der Kathode erforderlich, um eine gleichmäßige Emissionsverteilung über den vollen Querschnitt der Photozelle zu erhalten.

Wir haben die aus Fig. 2 und 3 ersichtliche Form der Versuchsröhre gewählt, um das elektrische Feld zwischen Kathode und Anode so zu gestalten, daß ein möglichst großer Bereich der Kathode ohne merkliche Fehler (Unschärfen und Verzerrungen) elektronenoptisch abgebildet werden kann. Die Feldverteilung innerhalb der Versuchsröhre ist in Fig. 4 dargestellt. Sie wurde ohne besondere Berücksichtigung der Glaswände bestimmt an einem vergrößerten Modell im elektrolytischen Trog<sup>1)</sup>. Die Potentialflächen verlaufen so, daß zunächst eine sammelnde und anschließend eine zerstreue Wirkung (Sammel- und Zerstreuungslinse) für die aus der Kathode ausgelösten Elektronen entsteht. Insgesamt überwiegt die Eigenschaft der

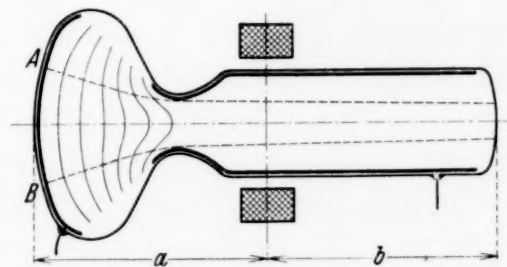


Fig. 4. Feldverteilung innerhalb des Versuchsröhres.

<sup>1)</sup> Es besteht die Möglichkeit, daß die Feldverteilung bei in Betrieb befindlichen Röhren noch eine geringe Änderung infolge von Raumladungen erfährt



Zerstreuungslinse, so daß bei nicht eingeschalteter magnetischer Linse die aus dem Bereich  $AB$  der Kathode herkommenden Elektronen sich etwa zwischen den beiden in Fig. 4 gestrichelt gezeichneten Grenzstrahlen bewegen. Infolge dieses Strahlenganges ist es möglich, daß der von der Kathode auf dem Fluoreszenzschirm abbildbare Bereich wesentlich größer ist als die im Strahlengang der Elektronen als Blende wirkende Rohrverengung. Die Durchmesser beider Querschnitte verhalten sich etwa wie 2:1.

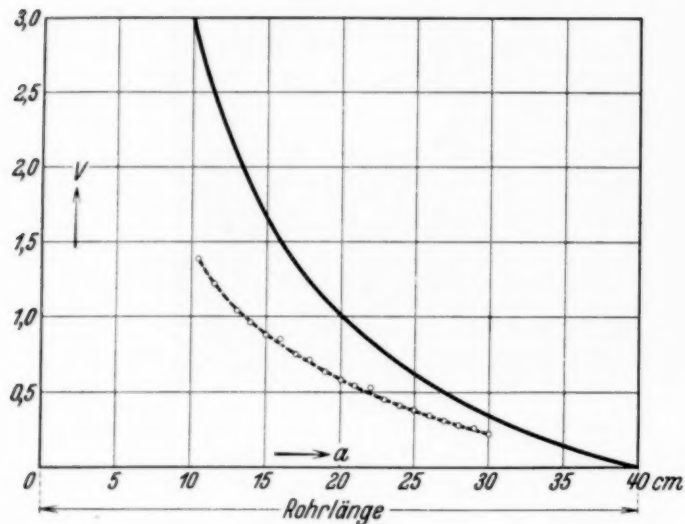


Fig. 5. ——— Berechnete und - - - - - beobachtete Vergrößerungskurven der Versuchsanordnung.

Kurve) Vergrößerung  $V$  als Funktion der Entfernung  $a$  (Fig. 4) der magnetischen Linse von der Kathode dargestellt. Beide Kurven ergeben mit zunehmender Linsenentfernung von der Kathode eine abnehmende Vergrößerung, jedoch liegt die beobachtete Kurve wesentlich unterhalb der berechneten (im Beobachtungsintervall etwa 50 bis 60%). Die Erklärung für den abweichenden Verlauf beider Kurven ist darin zu suchen, daß bei der berechneten Vergrößerung, die sich aus den Abständen  $a$  und  $b$  der magnetischen Linse von Objekt und Bild ergibt, nur die Wirkung der magnetischen und nicht die der elektrischen Linse in Betracht gezogen wurde. Die gemeinsame Wirkung beider Linsen kann man sich vereinigt denken in der Wirkung einer Ersatzlinse, und man kann aus der Lage der Ersatzlinse und der beobachteten Vergrößerung die Eigenschaften der elektrischen Linse bestimmen. Da die beobachtete Vergrößerung in jedem Falle kleiner ist als die für die magnetische Linse berechnete, folgt, daß der Abstand vom Objekt bei der Ersatzlinse größer ist als bei der magnetischen Linse, d. h. um die Brechkraft der Ersatzlinse zu erhalten, muß die Wirkung der magnetischen Sammellinse durch eine zerstreuernde Wirkung der elektrischen Linse ergänzt werden.

Die Linsenwirkung des elektrischen Feldes hat auch einen merklichen Einfluß auf die Vergrößerung (Größe des elektronenoptischen Bildes: Größe des Lichtbildes) der Versuchsanordnung. In Fig. 5 ist die beobachtende (gestrichelte Kurve) und die aus der Stellung der magnetischen Linse berechnete (ausgezeichnete

Ein weiterer Vorteil der Anordnung von Kathode und Anode besteht darin, daß die Randstörungen des Feldes und etwaige Wadladungen an den freien, unversilberten Glasflächen des Rohres praktisch keinen Einfluß auf den für die Abbildung ausgenutzten zentralen Teil des Rohres haben. In Fig. 6 ist als Beispiel für die Abbildungsgüte die photographische Aufnahme eines auf dem Fluoreszenzschirm des Rohres erzeugten elektrischen Bildes wiedergegeben. Es wurde durch die elektronenoptische Abbildung des auf

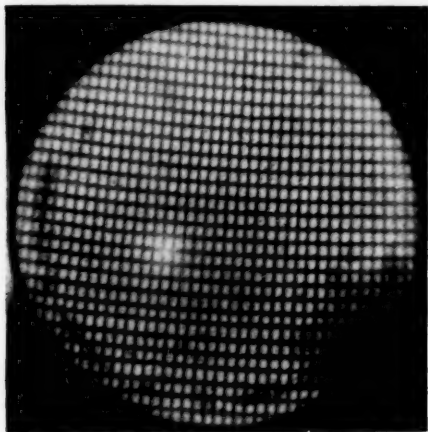


Fig. 6. Elektronenbild eines Netzes.



Lichtbild.



Elektronenbild.

Fig. 7. Vergleich eines Lichtbildes und eines Elektronenbildes.

der Kathode entworfenen Lichtbildes eines Gitters erhalten. Aus den Aufnahmen ist zu ersehen, daß im gesamten Bildbereich keine merklichen Fehler vorhanden sind<sup>1)</sup>.

Zur Beurteilung der praktischen Bedeutung der Bildumwandlung sind in Fig. 7 die photographischen Aufnahmen eines lichtoptischen und des dazugehörigen elektronenoptischen Bildes nebeneinandergestellt<sup>2)</sup>. Das lichtoptische Original war ein Diapositiv, das mit einer Bogenlampe durchstrahlt und einer photographischen Optik auf der Kaliumschicht des Versuchsrohres abgebildet war. Die ausgelösten Elektronen wurden mit 4 kV beschleunigt. Die elektronenoptische Abbildung der Kathode erfolgte bei einer Vergrößerung von rund 0,5. Die Photographie des Elektronenbildes wurde mit einer 4,5-Optik in einer  $\frac{1}{25}$  sec aufgenommen. Aus dem Vergleich von Licht- und Elektronenbild geht hervor, daß sich beide hinsichtlich

<sup>1)</sup> Die Flecken in der Aufnahme (Fig. 6) sind bedingt durch das Korn und teilweise schon zerstörte Stellen des Fluoreszenzschirmes. Die Krümmung der Gitterlinien ist infolge der Bildprojektion durch die gekrümmte Glaswand des Versuchsrohres schon im Lichtbild vorhanden. — <sup>2)</sup> Ein kleiner Flecken auf der linken Seite des Elektronenbildes wurde beseitigt. Das lichtoptische Original wurde bei der Projektion durch die Glaswand des Versuchsrohres etwas verzerrt. Das hier wiedergegebene Lichtbild ist in entsprechender Weise verändert worden.

ihrer Form und Helligkeitsverteilung nur wenig voneinander unterscheiden. Die elektronenoptische Abbildung beleuchteter Gegenstände gelang ebenfalls, allerdings erforderte in diesem Falle die photographische Aufnahme des Elektronenbildes entsprechend längere Belichtungszeiten.

Für die praktische Bedeutung ist es von Interesse zu wissen, wie „lichtstark“ die Bildumwandlungsanordnung ist. Die Helligkeit des elektronenoptischen Bildes auf dem Fluoreszenzschirm ist abhängig von dem Energie-

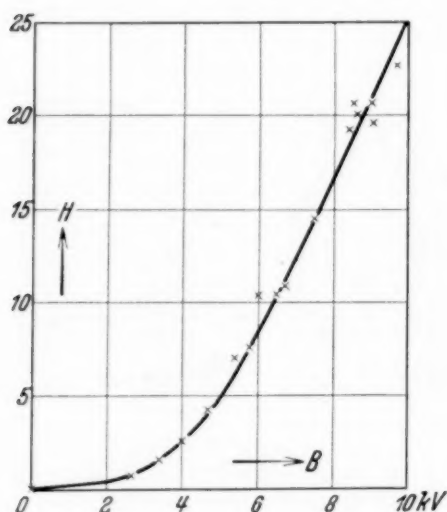


Fig. 8. Abhängigkeit der Helligkeit  $H$  des Elektronenbildes von der Beschleunigungsspannung  $B$  der Elektronen.

umsatz in der photoelektrischen Schicht auf der Kathode und in der Leuchtsubstanz auf dem Fluoreszenzschirm. In beiden Fällen liegt der Ausbeutefaktor unter 1. Der Helligkeitsverlust bei der Bildumwandlung kann allerdings wieder kompensiert werden durch eine genügend hohe Wahl des Beschleunigungspotentials der Elektronen. In Fig. 8 ist die Abhängigkeit der Helligkeit  $H$  des elektronenoptischen Bildes (gemessen mit einer Photozelle) als Funktion der Beschleunigungsspannung  $B$  der Elektronen dargestellt. Die Kurve zeigt, daß mit zunehmender Beschleu-

nigungsspannung die Helligkeit des auf dem Fluoreszenzschirm entworfenen elektronenoptischen Bildes stark ansteigt. Bei unseren Versuchen stimmten die Helligkeiten der Licht- und Elektronenbilder etwa bei 8 kV überein.

Wir sind nach diesen Versuchen überzeugt, daß die Methode der Umwandlung eines Lichtbildes in ein Elektronenbild in Zukunft noch mannigfache Anwendungen finden wird. Es ist des weiteren eine technische Entwicklungsfrage, durch Anwendung empfindlicher Cäsiumschichten und hoch empfindlicher Leuchtschirme die Leistungsfähigkeit der Übertragungseinrichtung wesentlich zu steigern. Dabei wird man „durchsichtige“, von rückwärts beleuchtete Photoschichten anstreben, wie sie Holst und Mitarbeiter<sup>1)</sup> bei ihrem Abbildungsverfahren beschrieben haben und wie sie neuerdings von W. Kluge<sup>2)</sup> in einer Arbeit dieses Heftes einer näheren Untersuchung unterzogen wurden.

<sup>1)</sup> G. Holst, J. H. de Boer, M. C. Teves, C. F. Veenemans, *Physica* **1**, 297, 1934. — <sup>2)</sup> W. Kluge, *ZS. f. Phys.* **93**, 789, 1935.

(Mitteilung aus dem Elektrophysikalischen Laboratorium des Elektrotechnischen Instituts der Technischen Hochschule München.)

## **Berechnung der Strom- und Spannungsverhältnisse eines selbsterregten Parallelwechselrichters.**

Von **Teh-hsin Kuo** in München.

Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 16. Januar 1935.)

In einem sogenannten Gegentakt-Wechselrichter mit Selbsterregung spielen sich eigenartige Schwingungsvorgänge ab, deren Berechnung allgemein als sehr kompliziert betrachtet wurde. Anfang 1933 hat W. Schilling ein Verfahren angegeben<sup>1)</sup>, wobei er durch einen Kunstgriff das Problem in eine Aufgabe rein sinusförmiger Wechselströme verwandelte und der Hauptteil der Berechnung letzten Endes auf die Bestimmung der Amplituden der Grundwelle und der höheren Harmonischen einer Fourierschen Darstellung des Vorganges hinauslief. Dieses Verfahren könnte prinzipiell auf jeden Belastungsfall angewendet werden. In Wirklichkeit stößt man aber sehr bald (schon bei einem einzigen induktiven Belastungswiderstand) auf ungemein komplizierte Formeln, deren Handhabung recht viel Unannehmlichkeiten bietet. In der vorliegenden Arbeit soll daher versucht werden, dieses Problem von einem ganz anderen Standpunkt aus zu betrachten. Mit dem dabei zu gewinnenden Rechenverfahren werden dann Belastungsfälle zahlenmäßig berechnet, die über die Rechenbeispiele der Schillingschen Arbeit hinausreichen.

*1. Beschreibung des Apparates.* Da hier wie bei Schilling hauptsächlich die Unterlage der Berechnung entwickelt werden soll, kann die Beschreibung der Arbeitsweise des in Betracht kommenden Wechselrichters sich auf das Notwendigste beschränken. Für ein genaueres Studium des Vorganges sei auf die Arbeiten von Laub<sup>2)</sup>, Schilling<sup>1)</sup> und Runge-Beckenbach<sup>3)</sup> verwiesen.

Die Gleichspannung  $U_-$  wird über die Drosselspule  $L$  mittels zweier Schalter  $S_1$  und  $S_2$  — in Wirklichkeit zweier sog. Thyratrone, deren Wirkung jedoch durch zwei gedachte mechanische Schalter ersetzt werden kann — abwechselnd an die beiden Hälften der Primärwicklung eines Transformators geschaltet. Dadurch entsteht eine Wechsellspannung an der Sekundärwicklung, an die die Belastungswiderstände  $Z$  angeschlossen werden. Der Kondensator  $C$  ist bei der praktischen Ausführung zur Betätigung der Umschaltorgane unerläßlich; hier muß er daher von vornherein berücksichtigt werden.

<sup>1)</sup> W. Schilling, Arch. f. Elektrot. **27**, 22, 1933. — <sup>2)</sup> H. Laub, Elektrotechnik und Maschinenbau **50**, 317—332, 1930. — <sup>3)</sup> I. Runge u. H. Beckenbach, ZS. f. techn. Physik **14**, 377, 1933.



Es wird angenommen, daß 1. beim Schließen von  $S_1$  am Transformator und daher auch am Kondensator von links nach rechts eine positive Spannung herrscht, was der Umschaltbedingung entspricht, und 2. diese Spannung nach dem Schließen von  $S_1$  gerade zu sinken anfängt, was die Allgemeinheit der Betrachtung nicht einschränkt. Der Gleichstrom  $i_g$  zerlegt sich beim Eingang in den Transformator in zwei Teile:  $i_1$  fließt durch die linke Hälfte des Transformators nach  $S_1$ ,  $i_2$  durch die rechte Hälfte desselben und über  $C$  nach  $S_1$ . Dem Wechselstrom  $i_v$  und der Wechselspannung  $u_v$  wird ein positives Vorzeichen zugeschrieben, wenn sie die in Fig. 1 angedeuteten Richtungen besitzen.

Die beiden Schalter werden nun automatisch  $1/\tau$  mal in der Sekunde abwechselnd geschlossen. Dadurch werden die Ströme ebensooft kommu-

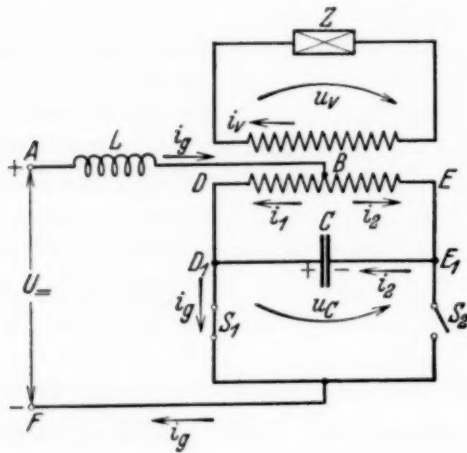


Fig. 1.

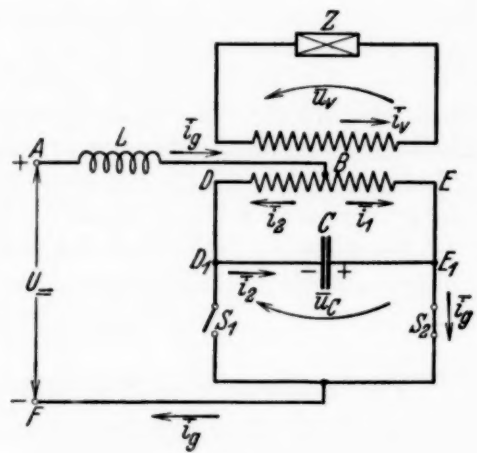


Fig. 2.

tiert.  $\tau$  Sekunden nach dem Schließen von  $S_1$  wird also dieser wieder geöffnet und gleichzeitig  $S_2$  geschlossen. Dann ergibt sich ein Strombild, wie es in Fig. 2 angegeben wird. Die linke und die rechte Seite tauschen ihre Rolle. Da ein solcher Parallelwechselrichter vollkommen symmetrisch gebaut wird, ist anzunehmen, daß nach jeder Kommutierung die Ströme und Spannungen, abgesehen von ihren Richtungen, immer denselben Verlauf wiederholen müssen, wenn bei einem bestimmten Belastungsfall überhaupt ein stationärer Zustand zu erzielen ist. Beginnt man jedesmal die Zeitählung in dem Zeitpunkt, wo ein Schalter geschlossen wird, und bezeichnet man die laufende Zeit mit  $t$ , so hat man die Beziehung

$$f(t) = \bar{f}(t)$$

für alle  $t$  zwischen 0 und  $\tau$  einschließlich der Grenzen, worin für  $f$  und  $\bar{f}$  jede der Größen  $i_1, i_2, i_g, i_v, u_v, u_c$  bzw.  $\bar{i}_1, \bar{i}_2, \bar{i}_g, \bar{i}_v, \bar{u}_v, \bar{u}_c$  einzusetzen ist.

Für „unendlich“ kurze Kommutierungsdauer<sup>1)</sup> können sich nun die Größen  $i_g$ ,  $i_v$ ,  $u_v$  wegen des Vorhandenseins von Induktivitäten während der Kommutierung „nicht“ ändern. Es gelten also die Beziehungen

$$i_g(\tau) = \bar{i}_g(0), \quad u_v(\tau) = \bar{u}_v(0), \quad i_v(\tau) = \bar{i}_v(0).$$

Zählt man daher die Zeit  $t$  von dem Zeitpunkt des Schließens vom Schalter  $S_1$  ab fortlaufend weiter, bezeichnet man jedes Paar der zusammengehörigen Größen  $i_g$ ,  $\bar{i}_g$ ;  $i_v$ ,  $\bar{i}_v$ ;  $u_v$ ,  $\bar{u}_v$  mit ein und demselben Buchstaben  $i_g$ ,  $i_v$  bzw.  $u_v$ , und berücksichtigt man die Richtungen, die etwa ein in die betreffende Stellung eingeschaltetes Instrument, welches jeder Richtungsänderung momentan folgen kann, zeigen würde, so kann man diese Beziehungen zusammenfassend in folgender Form schreiben:

$$\begin{aligned} i_g(t + \tau) &= i_g(t), \\ i_v(t + \tau) &= -i_v(t), \\ u_v(t + \tau) &= -u_v(t) \quad \text{für alle } t. \end{aligned}$$

Diese Größen sind daher exakt periodisch. Die Periodendauer ist  $2\tau$ . Für jede Halbperiode gelten insbesondere die Randbedingungen:

$$i_g(\tau) = i_g(0), \quad (\text{I})$$

$$i_v(\tau) = -i_v(0), \quad (\text{II})$$

$$u_v(\tau) = -u_v(0). \quad (\text{III})$$

Für diese Größen genügt es also, ihren Verlauf während einer Halbperiode zu wissen.

Den Größen  $i_1$  und  $i_2$  gebührt jedoch eine besondere Betrachtung.  $i_1$  kann z. B. überhaupt nicht getrennt von  $i_2$  für zwei nacheinander folgende Halbperioden durch ein und dasselbe Instrument gemessen werden. Wenn man aber  $i_1$  als Teilstrom von  $i_g$  betrachtet, und den Umstand außer acht läßt, daß dieser hinter dem Punkt  $B$  jedesmal nach einer Kommutierung einen anderen Stromweg einnimmt, so kann man definitionsweise schreiben

$$i_1(t + \tau) = i_1(t) \quad \text{für alle } t \text{ außer } t = 0, \tau, 2\tau \dots$$

Die Zeitpunkte  $t = 0, \tau, 2\tau \dots$  sind dabei auszuschließen, da  $i_1$  sich wohl bei der Kommutierung unstetig ändern kann. Dieselbe Betrachtung gilt auch für  $i_2$ , also

$$i_2(t + \tau) = i_2(t) \quad \text{für alle } t \text{ außer } t = 0, \tau, 2\tau \dots$$

<sup>1)</sup> H. Laub, Jahresber. d. Forschungsinst. d. AEG. 3, 23, 1931/32.

Betrachtet man  $i_2$  als Ladestrom von  $C$ , und bezeichnet ihn in diesem Falle mit  $i_C$ , so muß man schreiben

$$i_C(t + \tau) = -i_C(t) \text{ für alle } t \text{ außer } t = 0, \tau, 2\tau \dots$$

Für die Halbperiode, wo  $S_1$  geschlossen bleibt, ist  $i_C = i_2$ . Die Stetigkeitsbetrachtung während der Kommutierung führt zu einer anderen wichtigen Gruppe von Beziehungen. Da in jedem Zeitpunkt  $i_1 + i_2 = i_g$  ist, so ist nach (I)

$$i_1(+0) + i_2(+0) = i_1(\tau-0) + i_2(\tau-0). \quad (I')$$

$i_2(\tau+0)_1 = i_2(+0)$  folgt in der linken Hälfte der primären Wicklung des Transformators unmittelbar auf  $i_1(\tau-0)$ ,  $i_1(\tau+0) = i_1(+0)$  in der rechten Hälfte auf  $i_2(\tau-0)$ .  $i_2(\tau+0)$  kann aber nicht größer oder kleiner als  $i_1(\tau-0)$  sein. Denn wäre  $i_2(\tau+0) > i_1(\tau-0)$ , so müßte nach (I')  $i_1(\tau+0) < i_2(\tau-0)$  mithin  $i_2(\tau+0) - i_1(\tau+0) > i_1(\tau-0) - i_2(\tau-0)$  sein. Dies würde bedeuten, daß bei der Kommutierung der wirksame Magnetisierungsstrom in der primären Wicklung des Transformators plötzlich um einen endlichen Betrag steigen würde. Diese plötzliche Änderung ist aber wegen der Annahme unendlich kurzer Kommutierungsdauer unmöglich, da eine kompensierende unstetige Änderung von  $i_v$  seinerseits ausgeschlossen ist. Die Annahme, daß  $i_2(\tau+0)$

$< i_1(\tau-0)$  wäre, führt zu demselben Widerspruch. Somit ergibt sich die Beziehung

$i_2(\tau+0) = i_2(+0) = i_1(\tau-0)$ , oder einfacher, indem man sich auf ein und dieselbe Halbperiode beschränkt,

$i_2(0) = i_1(\tau)$  mithin  $i_1(0) = i_2(\tau)$  (IV) als vierte Randbedingung.

## 2. Ableitung der Formeln.

Jede Hälfte der Primärwicklung des Transformators habe die Induktivität  $L_0$  und bestehe aus  $w_0$  Windungen, während die Sekundärwicklung  $w'$  Windungen

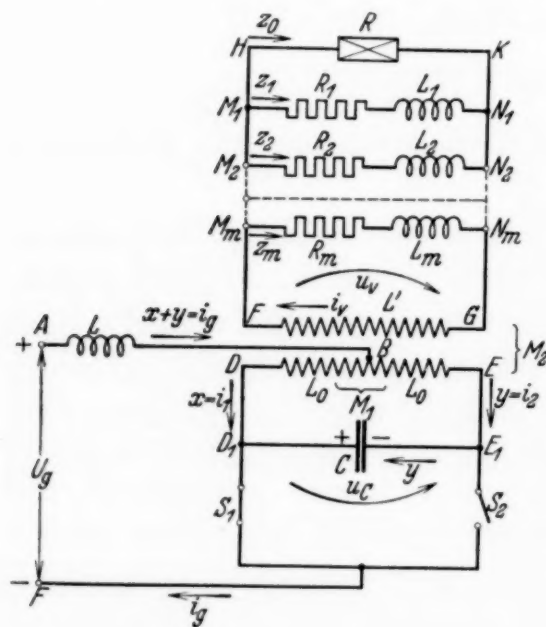


Fig. 3.

besitze. Die Streuung sei vernachlässigbar klein. Dann ist die Induktivität der Sekundärwicklung

$$L' = \left(\frac{w'}{w_0}\right)^2 L_0 = \dot{u}^2 L_0,$$

die Gegeninduktivität zwischen den beiden Hälften der Primärwicklung

$$M_1 = L_0,$$

die Gegeninduktivität zwischen der Sekundärwicklung und jeder Hälfte der Primärwicklung

$$M_1 = \ddot{u} L_0.$$

Ferner seien die Ohmschen Widerstände der Drosselspule und der Transformatorwicklungen so klein, daß man trotz der Schwankung des Stromes  $i_g$  einen mittleren konstanten Spannungsabfall und mithin eine konstante wirksame Gleichspannung  $U_g$  für die Berechnung annehmen darf.

Um gleich zu den allgemeinsten Formeln zu gelangen, wird angenommen, daß außer den Ohmschen Belastungswiderständen, deren resultierender Wert  $R$  beträgt, noch  $m$  parallelgeschaltete induktive Belastungen vorliegen. So ergeben sich nach Fig. 3 folgende Gleichungen:

$$U_g - L \frac{d}{dt}(x + y) - L_0 \frac{dx}{dt} + L_0 \frac{dy}{dt} - \ddot{u} L_0 \frac{di_v}{dt} = 0, \quad (ABDD_1FA)$$

$$u_v = -\ddot{u}^2 \cdot L_0 \frac{di_v}{dt} - \ddot{u} L_0 \frac{dx}{dt} + \ddot{u} L_0 \frac{dy}{dt} = Rz_0, \quad (FHKGF)$$

$$= R_1 z_1 + L_1 \frac{dz_1}{dt}, \quad (FM_1 N_1 G)$$

$$= R_2 z_2 + L_2 \frac{dz_2}{dt}, \quad (FM_2 N_2 G)$$

.....

$$= R_m z_m + L_m \frac{dz_m}{dt}, \quad (FM_m N_m G)$$

$$u_c = u_c(0) - \frac{1}{C} \cdot \int_0^t y \cdot dt = \frac{2u_v}{\ddot{u}} = \frac{2R}{\ddot{u}} \cdot z_0. \quad (DD_1 E_1 E)$$

worin  $U_g$  die wirksame Gleichspannung, d. h. die an  $AF$  herrschende Klemmenspannung, vermindert um die kleinen Ohmschen Spannungsabfälle in den Schaltelementen, bedeutet.

Setzt man die Beziehung

$$i_v = z_0 + z_1 + \dots + z_m$$



ein und differenziert man die letzte Gleichung beiderseits nach  $t$ , so erhält man folgendes lineares System:

$$(A) \left\{ \begin{aligned} (L + L_0) \frac{dx}{dt} + (L - L_0) \frac{dy}{dt} + \ddot{u} L_0 \frac{dz_0}{dt} \\ + \ddot{u} L_0 \frac{dz_1}{dt} + \cdots + \ddot{u} L_0 \frac{dz_m}{dt} = U_g, \end{aligned} \right. \quad (1)$$

$$\left\{ \begin{aligned} \ddot{u} L_0 \frac{dx}{dt} - \ddot{u} L_0 \frac{dy}{dt} + \ddot{u}^2 L_0 \frac{dz_0}{dt} \\ + \ddot{u}^2 L_0 \frac{dz_1}{dt} + \cdots + \ddot{u}^2 L_0 \frac{dz_m}{dt} + R z_0 = 0, \end{aligned} \right. \quad (2)$$

$$R_k z_k + L_k \frac{dz_k}{dt} - R z_0 = 0, \quad \text{für } k = 1, 2, \dots, m, \quad (3)$$

$$\frac{y}{C} + \frac{2R}{\ddot{u}} \cdot \frac{dz_0}{dt} = 0. \quad (4)$$

Aus (1) und (2) ergibt sich die Beziehung:

$$\ddot{u} L \frac{dx}{dt} + \ddot{u} L \frac{dy}{dt} - R z_0 = U_g,$$

oder differenziert

$$\ddot{u} L \frac{d^2 x}{dt^2} + \ddot{u} L \frac{d^2 y}{dt^2} - R \frac{dz_0}{dt} = 0,$$

mit (4) bekommt man schließlich

$$\frac{d^2 x}{dt^2} = -\frac{d^2 y}{dt^2} - \frac{y}{2CL}. \quad (5)$$

Da alle Gleichungen des linearen Systems (A) bis auf die erste homogen sind, und da die erste Gleichung ein konstantes Glied  $U_g$  als Störungsglied besitzt, so läßt sich dieses System bekanntlich durch folgende Ansätze lösen:

$$(B) \left\{ \begin{aligned} x &= \sum_{i=1}^n A_i e^{\lambda_i t} + A_0 t + A_{n+1}, \\ y &= \sum_{i=1}^n B_i e^{\lambda_i t} + B_0 t + B_{n+1}, \\ z_0 &= \sum_{i=1}^n D_i e^{\lambda_i t} + D_0 t + D_{n+1}, \\ z_k &= \sum_{i=1}^n C_{k,i} e^{\lambda_i t} + C_{k,0} t + C_{k,n+1}, \quad k = 1, 2, \dots, m. \end{aligned} \right.$$

Aus Gleichungen (3) bekommt man nacheinander die Beziehungen:

$$\left. \begin{aligned} C_{k0} &= 0, \\ C_{ki} &= \frac{R}{R_k + \lambda_i L_k} D_i, \\ C_{k, n+1} &= \frac{R}{R_k} \cdot D_{n+1} \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

für  $k = 1, 2, \dots, m$ ,

ferner aus (4)

$$B_0 = B_{n+1} = 0, \quad B_i = -\frac{2RC\lambda_i}{\ddot{u}} \cdot D_i; \quad (7)$$

schließlich aus (5)

$$A_i = \left( \frac{2RC\lambda_i}{\ddot{u}} + \frac{R}{\ddot{u}\lambda_i L} \right) \cdot D_i. \quad (8)$$

Differenziert man das System (B), setzt man die daraus sich ergebenden Ausdrücke in (1) ein und berücksichtigt man (6), (7), (8), so bekommt man außer der Beziehung

$$A_0 = \frac{U_g}{L + L_0} \quad (9)$$

noch die Bestimmungsgleichung für  $\lambda$ :

$$\frac{1}{\ddot{u}^2} \left( 4C\lambda + \frac{1}{\lambda L} + \frac{1}{\lambda L_0} \right) + \frac{1}{R} + \sum_{k=1}^m \frac{1}{R_k + \lambda L_k} = 0. \quad (10)$$

Setzt man andererseits die durch Differentiation von (B) gewonnenen Ausdrücke in (2) ein und berücksichtigt man die Beziehung (10), so sieht man, daß das System (A) in der Tat durch das System (B) erfüllt wird, wenn man noch die Beziehungen hinzufügt

$$D_0 = 0 \quad \text{und} \quad D_{n+1} = -\frac{\ddot{u}L_0}{R} \cdot A_0. \quad (11)$$

Aus der allgemeinen Theorie der linearen Differentialgleichungen kann man dann schließen, daß das System (B) die allgemeine Lösung von (A) ist, wenn man für  $\lambda$  die sämtlichen Wurzeln der Gleichung (10) setzt.

Um nun die Konstanten  $D_i$  für  $i = 1, 2, \dots, n$  und die Konstante  $A_{n+1}$  zu bestimmen, muß man die Randbedingungen (I) bis (IV)

heranziehen. Vorläufig kann man das Lösungssystem als folgendes anschreiben:

$$(B') \left\{ \begin{aligned} x &= \frac{R}{\ddot{u}} \sum_{i=1}^n \left( 2\lambda_i C + \frac{1}{\lambda_i L} \right) \cdot D_i e^{\lambda_i t} + \frac{U_g}{L + L_0} \cdot t + A_{n+1}, \\ y &= -\frac{2RC}{\ddot{u}} \sum_{i=1}^n \lambda_i D_i e^{\lambda_i t}, \\ z_0 &= \sum_{i=1}^n D_i e^{\lambda_i t} - \frac{\ddot{u} L_0}{R} \cdot \frac{U_g}{L + L_0}, \\ z_k &= \sum_{i=1}^n \frac{R}{R_k + \lambda_i L_k} \cdot D_i e^{\lambda_i t} - \frac{\ddot{u} L_0}{R_k} \cdot \frac{U_g}{L + L_0} \quad \text{für } k = 1, 2, \dots, m. \end{aligned} \right.$$

Aus (10) sieht man, daß  $n = m + 2$  ist.

3. *Bestimmung der Integrationskonstanten.* Zu bestimmen sind die  $m + 3$  Konstanten  $A_{n+1}$  und  $D_i$  für  $i = 1, 2, \dots, m + 2$ . Es stehen auch gerade  $m + 3$  Bedingungen zur Verfügung. Denn die Bedingung (II) enthält außer der Beziehung  $z_0(\tau) = -z_0(0)$ , welche mit Bedingung (III) identisch ist, noch  $m$  Bedingungen in sich, nämlich:

$$\begin{aligned} z_1(\tau) &= -z_1(0), \\ z_2(\tau) &= -z_2(0), \\ &\dots\dots\dots \\ z_m(\tau) &= -z_m(0). \end{aligned}$$

Damit und mit (I) ergibt sich zunächst ein System von  $m + 2$  linearen Gleichungen für die Bestimmung von  $D_i$ :

$$(C) \left\{ \begin{aligned} \sum_{i=1}^n \frac{R}{\ddot{u} \lambda_i L} (1 - e^{\lambda_i \tau}) \cdot D_i &= \frac{U_g}{L + L_0} \cdot \tau = A_0 \cdot \tau, \\ \sum_{i=1}^n (1 + e^{\lambda_i \tau}) \cdot D_i &= \frac{2\ddot{u} L_0}{R} \cdot \frac{U_g}{L + L_0} = -2D_{n+1}, \\ \sum_{i=1}^n \frac{R}{R_k + \lambda_i L_k} \cdot (1 + e^{\lambda_i \tau}) \cdot D_i &= \frac{2\ddot{u} L_0}{R_k} \cdot \frac{U_g}{L + L_0} = -2C_{k,n+1}, \\ &\text{für } k = 1, 2, \dots, m. \end{aligned} \right.$$

Nachdem man  $D_i$  berechnet hat, ergibt sich nach (IV) die Konstante  $A_{n+1}$  aus

$$A_{n+1} = -\frac{2R}{\ddot{u}} \sum_{i=1}^n \left( C \lambda_i (e^{\lambda_i \tau} + 1) + \frac{1}{2\lambda_i L} \right) \cdot D_i. \quad (12)$$

Mit den Formeln (10), (B'), (C) und (12) ist man nun in der Lage, einen selbsterregten Parallelwechselrichter mit beliebig vielen Ohmschen und

induktiven Belastungen in allen seinen Einzelheiten zu berechnen. Für den praktischen Betrieb sind wichtig auszurechnen:

1. der Gleichstrom

$$i_g = x + y = \frac{R}{\ddot{u} L} \sum_{i=1}^n \frac{1}{\lambda_i} D_i e^{\lambda_i t} + \frac{U_g}{L + L_0} \cdot t + A_{n+1}; \quad (13)$$

2. die Wechselspannung

$$u_v = R \cdot z_0 = R \sum_{i=1}^n D_i e^{\lambda_i t} - \ddot{u} L_0 \cdot \frac{U_g}{L + L_0}; \quad (14)$$

3. der Wechselstrom

$$i_v = \sum z = \sum_{i=1}^n \left( 1 + \sum_{k=1}^m \frac{R}{R_k + \lambda_i L_m} \right) \cdot D_i e^{\lambda_i t} - \ddot{u} L_0 \left( \frac{1}{R} + \sum_{k=1}^m \frac{1}{R_k} \right) \cdot \frac{U_g}{L + L_0}. \quad (15)$$

Diese Beziehungen gelten zunächst für das Zeitintervall  $t = 0$  bis  $t = \tau$ . Für den weiteren Verlauf von Spannungen und Strömen gibt das im Abschnitt 1 gesagte Aufschluß.

4. *Diskussion der gewonnenen Formeln.* Aus dem Vorhergehenden sieht man leicht, daß das vorliegende Problem analytisch gar keine Schwierigkeiten bietet. Bei komplizierteren Belastungsfällen ist jedoch die numerische Auswertung ziemlich langwierig. Allein infolge des Umstandes, daß die Strom- und Spannungsverhältnisse so stark von dem Belastungsfall abhängen, dürfte man annehmen, daß Wechselrichter solcher Bauart nur für Einzelbetrieb verwendet werden können und daher der soeben entwickelte Formelapparat nur in seinem ganz einfachen Gewand in der Praxis benutzt werden wird, so daß diese Schwierigkeit gar nicht ins Gewicht fallen kann. Aber gerade auch bei den einfachen Belastungsfällen zeigt dieses Verfahren gewisse Vorzüge, die für die Praxis nicht ohne Bedeutung sein dürften.

a) Für jeden praktisch häufig vorkommenden Fall steht dieses Formelsystem in fertiger Form da, so daß man nur die von Fall zu Fall verschieden vorkommenden Daten einzusetzen braucht, um gleich mit der eigentlichen Auswertung beginnen zu können.

b) Schon nach der Lösung von Gleichung (10) hat man einen Überblick darüber, ob der Strom- und Spannungsverlauf den praktischen Anforderungen entspricht.

c) Für den allereinfachsten Fall, für einen Wechselrichter mit lauter Ohmschen Belastungen, läßt sich ein graphisches Verfahren angeben, welches die dabei aufzuwendende Rechenarbeit sehr stark reduziert (siehe später).

Der Fall komplexer  $\lambda$  bedarf einer ausführlicheren Erörterung.  $\lambda_f, \lambda_g$  seien zwei konjugiert komplexe Lösungen von Gleichung (10). Wenn man



dann den Koeffizienten von  $D_i$  in der  $j$ -ten Gleichung von (C) mit  $A_{ij}$  bezeichnet, so sieht man leicht, daß  $A_{fj}$  und  $A_{gj}$  auch für jedes  $j$  konjugiert komplex sind. Ferner kann man leicht zeigen, daß die zu  $\lambda_f$  und  $\lambda_g$  gehörigen Konstanten  $D_{fj}$  und  $D_{gj}$  konjugiert komplex sind. Dann kann man in folgender Weise vorgehen, um größere Rechenoperationen mit komplexen Zahlen zu vermeiden. Man setze

$$\lambda_{f,g} = -d_f \pm \omega_f i = |\lambda_f| e^{\pm i \alpha_f},$$

$$D_{f,g} = \frac{\delta_f}{2} e^{\pm i \left( \varphi_f - \frac{\pi}{2} \right)},$$

$$R_k + \lambda_{f,g} \cdot L_k = \varrho_{kf} \cdot e^{\pm i \beta_{kf}}.$$

So sind die Systeme (B') und (C) entsprechend umzuformen, und aus den umgeformten Gleichungen  $\delta_f$  und  $\varphi_f$  statt  $D_f, D_g$  zu bestimmen. Diese Umformung sei gleichzeitig für mehrere Paare von komplexen  $\lambda$  durchzuführen. Es wird also angenommen, die Gleichung (10) besitze  $p$  Paare von komplexen Nullstellen. Dann ergeben sich  $p$  Gruppen von zusammengehörigen Größen:  $d_f, \omega_f, |\lambda_f|, \alpha_f, \varrho_{kf}$  und  $\beta_{kf}$ .

Das System (B') geht über in

$$(B'') \left\{ \begin{aligned} x+y &= \frac{R}{\ddot{u} L} \cdot \sum_{f=1}^p \frac{\delta_f}{|\lambda_f|} e^{-d_f t} \sin(\omega_f t + \varphi_f - \alpha_f) \\ &\quad + \frac{R}{\ddot{u} L} \sum_{i=2p+1}^n \frac{D_i}{\lambda_i} e^{\lambda_i t} + \frac{U_g}{L+L_0} t + A_{n+1}, \\ y &= -\frac{2RC}{\ddot{u}} \left[ \sum_{f=1}^p |\lambda_f| \delta_f e^{-d_f t} \sin(\omega_f t + \varphi_f + \alpha_f) + \sum_{i=2p+1}^n \lambda_i D_i e^{\lambda_i t} \right] \\ &= \frac{2RC}{\ddot{u}} \left[ \sum_{f=1}^p |\lambda_f| \delta_f e^{-d_f t} \sin(\omega_f t + \varphi_f + \alpha_f + \pi) - \sum_{i=2p+1}^n \lambda_i D_i e^{\lambda_i t} \right], \\ z_0 &= \sum_{i=1}^p \delta_f e^{-d_f t} \sin(\omega_f t + \varphi_f) + \sum_{i=2p+1}^n D_i e^{\lambda_i t} - \frac{\ddot{u} L_0}{R} \cdot \frac{U_g}{L+L_0}, \\ z_k &= \sum_{f=1}^p \frac{R \delta_f}{\varrho_{kf}} e^{-d_f t} \sin(\omega_f t + \varphi_f - \beta_{kf}) + \sum_{i=2p+1}^n \frac{R D_i}{R_k + \lambda_i L_k} e^{\lambda_i t} \\ &\quad - \frac{\ddot{u} L_0}{R_k} \cdot \frac{U_g}{L+L_0} \quad \text{für } k = 1, 2, \dots, m. \end{aligned} \right.$$

Um das System (C) umzuformen, löse man den Ausdruck

$$\Delta = \sin(\varphi_f + \psi) \pm e^{-d_f \tau} \sin(\omega_f \tau + \varphi_f + \psi)$$

nach  $\sin \varphi_f$  und  $\cos \varphi_f$ :

$$\begin{aligned} \Delta &= \sin \varphi_f (\cos \psi \pm e^{-d_f \tau} \cos (\omega_f \tau + \psi)) + \cos \varphi_f (\sin \psi \pm e^{-d_f \tau} \sin (\omega_f \tau + \psi)) \\ &= a_{f\pm}(\psi) \sin \varphi_f + b_{f\pm}(\psi) \cos \varphi_f. \end{aligned}$$

Fig. 4 zeigt, wie man aus  $\omega_f \tau$ ,  $e^{-d_f \tau}$  und  $\psi$  die Koeffizienten  $a_{\pm}$  und  $b_{\pm}$  graphisch konstruieren kann. Dabei braucht nur bemerkt zu werden, daß

$$DA = AC \stackrel{||}{=} OB$$

ist. So ergeben sich aus der Figur

$$\begin{aligned} a_+ &= OE, & b_+ &= EC, \\ a_- &= OF, & b_- &= FD, \end{aligned}$$

mit dem Maßstab  $OA = 1$ .

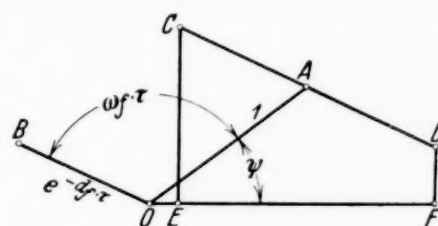


Fig. 4.

Damit bekommt man statt des Systems (C) das folgende System zur Bestimmung von  $\delta_f$  und  $\varphi_f$ :

$$(C') \left\{ \begin{aligned} &\frac{R}{\ddot{u} L} \sum_{f=1}^p \frac{\delta_f}{|\lambda_f|} (a_{f-}(-\alpha_f) \sin \varphi_f + b_{f-}(-\alpha_f) \cos \varphi_f) + \frac{R}{\ddot{u} L} \sum_{i=2p+1}^n \frac{D_i}{\lambda_i} \cdot (1 - e^{\lambda_i \tau}) \\ &\quad = \frac{U_g}{L + L_0} \cdot \tau, \\ &\sum_{f=1}^p \delta_f (a_{f+}(0) \sin \varphi_f + b_{f+}(0) \cos \varphi_f) + \sum_{i=2p+1}^n D_i (1 + e^{\lambda_i \tau}) \\ &\quad = \frac{2 \ddot{u} L_0}{R} \cdot \frac{U_g}{L + L_0}, \\ &\sum_{f=1}^p \frac{R \delta_f}{Q_{kf}} (a_{f+}(-\beta_{kf}) \sin \varphi_f + b_{f+}(-\beta_{kf}) \cos \varphi_f) + \sum_{i=2p+1}^n \frac{R D_i}{R_k + \lambda_i L_k} \cdot (1 + e^{\lambda_i \tau}) \\ &\quad = \frac{2 \ddot{u} L_0}{R_k} \cdot \frac{U_g}{L + L_0} \\ &\quad k = 1, 2, \dots, m. \end{aligned} \right.$$

Die Eigenfrequenzen  $\omega_f$  und die Dämpfungsfaktoren  $d_f$  sind wesentlich für die Kurvenform. Diese ergeben sich aber direkt aus der Gleichung (10). Für eine überschlägige Berechnung genügt es daher, zunächst nur diese Gleichung zu lösen und aus den sich daraus ergebenden  $\lambda_i$  den ungefähren Verlauf der Strom- und Spannungscurven zu diskutieren. Man rechnet erst dann weiter, wenn aus dieser Diskussion sich keine den praktischen Anforderungen widersprechenden Verhältnisse ergeben.

5. *Rechenbeispiele.* Um die Eisenverluste des Transformators zu berücksichtigen, was besonders beim Leerlauf und bei kleinen Wirkleistungen<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> I. Runge u. H. Beckenbach, ZS. f. techn. Physik 14, 377, 1933.

für die Brauchbarkeit der berechneten Ergebnisse maßgebend ist, genügt es vielfach, einen fiktiven Ohmschen Ersatzwiderstand  $R_h$  in Rechnung zu ziehen, welcher parallel mit den Belastungswiderständen geschaltet zu

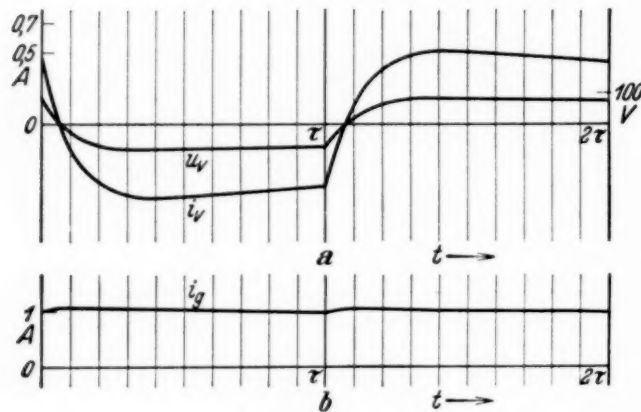


Fig. 5.

jeweiligen Stromverhältnissen abhängig sind, dürfte man sich wohl schon damit begnügen, wenn die berechneten Kurven in guter Annäherung mit den experimentell aufgenommenen übereinstimmen. Daß die Kurvenpaare sich nicht in ihrem ganzen Verlauf decken können, ist von vornherein klar. Folgende Beispiele sind einer größeren Versuchsreihe entnommen, für welche besonders einheitliche Verhältnisse gewählt worden sind. Die berechneten Kurven sind jeweils den oszillographisch aufgenommenen gegenübergestellt. Die Übereinstimmung ist im allgemeinen gut.

*Beispiel 1.* Ohmsche Belastung, die zu Exponentialkurven führt.  $C = 6 \mu\text{F}$ ,  $L = 0,6 \text{ Henry}$ ,  $L_0 = 1,5 \text{ Henry}$ ,  $U_g = 34 \text{ Volt}$ ,  $\ddot{u} = 2$ ,  $\tau = \frac{1}{110} \text{ sec}$ , Ersatzwiderstand  $R_h = 2300 \text{ Ohm}$ , Belastungswiderstand  $R_b = 172 \text{ Ohm}$ , resultierender Widerstand  $R = 160 \text{ Ohm}$ .

Gleichung (10) vereinfacht sich zu

$$C\lambda + \frac{1}{4\lambda L} + \frac{1}{4\lambda L_0} + \frac{1}{R} = 0$$

oder

$$\lambda^2 + \frac{1}{RC}\lambda + \frac{L + L_0}{4CLL_0} = 0.$$

Vorliegende Daten eingesetzt geben

$$\lambda^2 + 1040\lambda + 9,72 \cdot 10^4 = 0.$$

Daraus ergeben sich

$$\lambda_1 = -936, \quad \lambda_2 = -104.$$

denken ist. Die Größe dieses Widerstandes ist entweder aus der Konstruktion (beim Entwurf) oder durch Messung (am fertigen Apparat) zu bestimmen. Da diese Maßnahme den tatsächlichen Vorgang nicht restlos wiedergeben kann, und infolge des Umstandes, daß alle Induktivitäten in Wirklichkeit mehr oder weniger von den

Gleichungssystem (C) vereinfacht sich zu

$$\frac{R}{2\lambda_1 L} \cdot (1 - e^{\lambda_1 \tau}) \cdot D_1 + \frac{R}{2\lambda_2 L} \cdot (1 - e^{\lambda_2 \tau}) \cdot D_2 = \frac{U}{L + L_0} \cdot \tau,$$

$$(1 + e^{\lambda_1 \tau}) \cdot D_1 + (1 + e^{\lambda_2 \tau}) \cdot D_2 = \frac{4L_0}{R} \cdot \frac{U_g}{L + L_0}.$$

Zahlenwerte eingesetzt geben

$$-0,142 D_1 - 0,782 D_2 = 0,147,$$

$$1,0002 D_1 + 1,389 D_2 = 0,608.$$

Hieraus berechnen sich die Integrationskonstanten zu

$$D_1 = 1,163, \quad D_2 = -0,399.$$

Nach (12) ergibt sich ferner  $A_3$  aus

$$A_3 = -160 \left( \frac{-6 \cdot 936}{10^6} \cdot 1,0002 - \frac{1}{2 \cdot 936 \cdot 0,6} \right) \cdot 1,163$$

$$+ 160 \left( \frac{-6 \cdot 104}{10^6} \cdot 1,389 - \frac{1}{2 \cdot 104 \cdot 0,6} \right) \cdot 0,399$$

zu  $A_3 = 0,645.$

Nach (13) und (14) bekommt man dann schließlich

$$i_g = -0,165 \cdot e^{-936 t} + 0,511 \cdot e^{-104 t} + 16,2 t + 0,645,$$

$$u_v = 186,2 e^{-936 t} - 63,8 e^{-104 t} - 48,7,$$

$$i_v = \frac{u_v}{R_b} = 1,083 e^{-936 t} - 0,371 e^{-104 t} - 0,283.$$

Diese Abhängigkeiten sind in Fig. 5 aufgetragen. Fig. 6 zeigt die hierzu gehörigen, oszillographisch aufgenommenen Kurven.

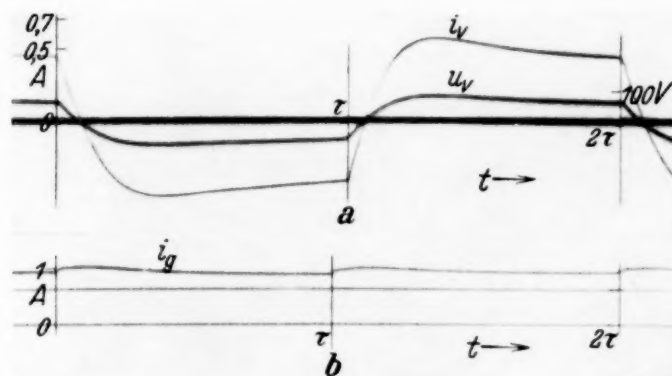


Fig. 6.

*Beispiel 2.* Ohmsche Belastung, die zu Sinusfunktionen führt.

In diesem Zusammenhang sei eine für die Praxis vorteilhaft zu benutzende graphische Methode entwickelt.





ausgehend, welche in dem vorläufig noch unbekannten Maßstab die Größe  $\delta$  darstellen soll, nacheinander:

$$\begin{aligned}\angle NOZ_0 &= \varphi, & \angle Z_0 OZ_\tau &= \omega \tau, \\ OZ_\tau &= e^{-d\tau} OZ_0, & Z_0 Z &\stackrel{!!}{=} OZ_\tau, \\ \angle Z_0 OG_0 &= -\alpha, & OG_0 &= h \cdot OZ_0, \\ \angle G_0 OG_\tau &= \omega \tau, & OG_\tau &= e^{-d\tau} OG_0, \\ G_0 G &\text{ gleich und entgegengesetzt parallel } OG_\tau, \\ ZM \text{ und } GN &\perp ON,\end{aligned}$$

so sieht man leicht, daß  $MZ$  und  $NG$  gerade die linken Seiten der Gleichungen (C'') darstellen. Mit der Bedingung, daß z. B.  $MZ = -2D_3$  sein soll, gewinnt man den Maßstab von  $\delta$ , nämlich

$$\frac{\delta}{OZ_0} = \frac{-2D_3}{MZ}.$$

Man kann nun noch einen Schritt weiter gehen. Ohne Kenntnis von  $\delta$  kann man nämlich die soeben erwähnte Konstruktion mit einer in willkürlicher Lage gezeichneten Strecke  $OZ_0$  beginnen und so weit durchführen, bis man die gegenseitige Lage zwischen  $Z$  und  $G$  festgelegt hat. Die Lage von  $MN$  gewinnt man durch die Forderung, daß

$$MZ : NG = -2D_3 : A_0 \cdot \tau$$

sein muß. Man verbinde zu diesem Zweck  $Z$  mit  $G$ , verlängere  $ZG$  bis zu einem Punkte  $P$ , so daß  $PG : PZ = -2D_3 : A_0 \cdot \tau$  wird und verbinde  $PO^1)$ . So ist  $PO$  identisch mit der verlangten Linie  $MN$ .

Jetzt kann man noch die Konstante  $A_3$  in einfacher Weise finden. Es wird gefordert:

$$x(0) = y(\tau) \quad (\text{Bedingung IV}).$$

Durch beiderseitige Hinzufügung von  $y(0)$  bekommt man

$$(x + y)_{t=0} = y(0) + y(\tau).$$

Infolge (B''') kann man diese Beziehung umschreiben in:

$$\begin{aligned}A_3 &= k \cdot \delta (\sin(\varphi + \alpha + \pi) + e^{-d\tau} \sin(\omega\tau + \varphi + \alpha + \pi)) \\ &\quad - h \cdot \delta \sin(\varphi - \alpha).\end{aligned}$$

<sup>1)</sup> Wenn  $P$  außerhalb der begrenzten Zeichenebene herausfällt, so kann man z. B. nach einem bekannten Satz des vollständigen Vierseits die Lage von  $MN$  auf Umwegen, aber mit Sicherheit bestimmen.

Daher die folgende Konstruktion: Man zeichne nacheinander

$$\begin{aligned} \angle Z_0 O Y_0 &= \alpha + \pi, & O Y_0 &= k \cdot O Z_0, & \angle Y_0 O Y_\tau &= \omega \tau, \\ O Y_\tau &= e^{-d\tau} O Y_0, & Y_0 Y &\parallel O Y_\tau, \\ Y Q &\perp M N, & G_0 Q &\parallel M N. \end{aligned}$$

So stellt  $QY$  in demselben Maßstab, wie  $\delta$  aus  $OZ_0$  hervorgeht, die Größe  $A_3$  dar.

Folgendes Zahlenbeispiel sei nach diesem Verfahren behandelt:

$C = 5,8 \mu\text{F}$ ,  $L = 0,5 \text{ Henry}$ ,  $L_0 = 1,4 \text{ Henry}$ ,  $U_g = 37 \text{ Volt}$ ,  $\ddot{u} = 2$ ,  
 $\tau = \frac{1}{110} \text{ sec}$ , Ersatzwiderstand  $R_h = 2300 \text{ Ohm}$ , Belastungswiderstand  
 $R_b = 385 \text{ Ohm}$ , resultierender Widerstand  $R = 330 \text{ Ohm}$ .

Nach Gleichung (15)

$$\lambda^2 + 522,6 \lambda + 11,7 \cdot 10^4 = 0.$$

Daraus

$$\lambda = -261,3 \pm 220,7 i.$$

Mithin

$$\begin{aligned} |\lambda| &= 342, & \alpha &= 139,8 \\ e^{-d\tau} &= 0,0927, & \omega \tau &= 114,7, \end{aligned}$$

ferner

$$A_0 = \frac{37}{1,9} = 19,46, \quad D_3 = -0,165,$$

$$A_0 \cdot \tau = 0,177, \quad -2 D_3 = 0,330,$$

schließlich

$$h = \frac{R}{\ddot{u} L |\lambda|} = \frac{330}{2 \cdot 0,5 \cdot 342} = 0,965$$

$$k = R \cdot C \cdot |\lambda| = 330 \cdot 5,8 \cdot 10^{-6} \cdot 342 = 0,655.$$

Aus der Konstruktion Fig. 7 sind abzugreifen:

$$\delta = 0,976, \quad A_3 = 0,300, \quad \varphi = 154,7^\circ.$$

Nach den Gleichungen (B''') hat man daher

$$i_g = x + y = 0,961 \cdot e^{-261,3 t} \cdot \sin\left(\frac{220,7 \cdot 180^\circ \cdot t}{\pi} + 14,9^\circ\right) + 19,46 t + 0,300.$$

$$u_e = R \cdot z_0 = 322 e^{-261,3 t} \cdot \sin\left(\frac{220,7 \cdot 180^\circ \cdot t}{\pi} + 154,7^\circ\right) - 54,5,$$

$$i_v = \frac{u_e}{R_b} = 0,836 e^{-261,3 t} \cdot \sin\left(\frac{220,7 \cdot 180^\circ \cdot t}{\pi} + 154,7^\circ\right) - 0,142.$$

Fig. 8 und 9 zeigen die berechneten bzw. die oszillographisch aufgenommenen Kurven.

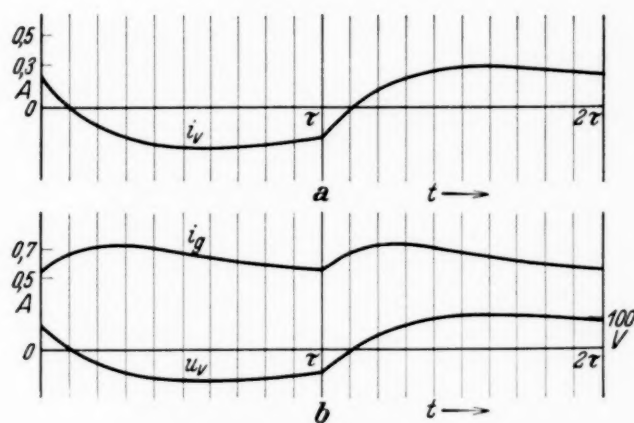


Fig. 8.

Beispiel 3. Wechselrichter mit einem induktiven Belastungswiderstand,  $C = 11 \mu\text{F}$ ,  $L = 0,65 \text{ Henry}$ ,  $L_0 = 1,2 \text{ Henry}$ ,  $U_g = 42 \text{ Volt}$ ,  $\ddot{u} = 2$ ,  $\tau = \frac{1}{110} \text{ sec}$ , Ersatzwiderstand  $R_h = R = 2300 \text{ Ohm}$ , Induktivität der Belastung  $L_1 = 1,05 \text{ Henry}$ , Ohmscher Widerstand der Belastung  $R_1 = 110 \text{ Ohm}$ .

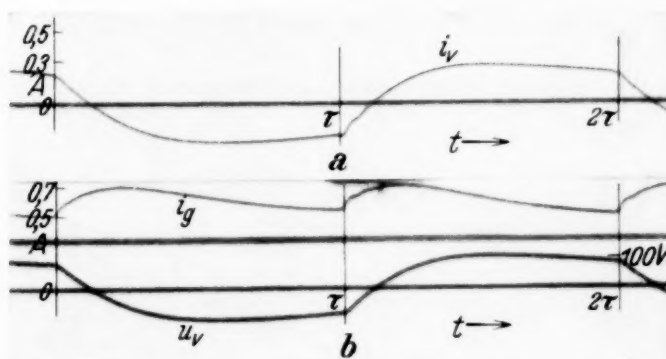


Fig. 9.

Gleichung (10) geht über in

$$\frac{1}{4} \left( 4C\lambda + \frac{1}{\lambda L} + \frac{1}{\lambda L_0} \right) + \frac{1}{R} + \frac{1}{R_1 + \lambda L_1} = 0,$$

oder nach  $\lambda$  geordnet

$$\lambda^3 + \left( \frac{R_1}{L_1} + \frac{1}{RC} \right) \lambda^2 + \left( \frac{L + L_0}{4CLL_0} + \frac{R_1 + R}{CL_1R} \right) \lambda + \frac{L + L_0}{4CLL_0} \cdot \frac{R_1}{L_1} = 0,$$

Obige Zahlenwerte eingesetzt geben

$$\lambda^3 + 144,2 \lambda^2 + 1,446 \cdot 10^5 \lambda + 5,65 \cdot 10^6 = 0.$$



Daraus ergeben sich

$$\lambda_{1,2} = -52,0 \pm 371,0 i,$$

$$\lambda_3 = -40,2.$$

Ferner bekommt man

$$A_0 = \frac{42}{1,85} = 22,7, \quad A_0 \cdot \tau = 0,206,$$

$$D_4 = -\frac{2 \cdot 1,2}{2300} \cdot 22,7 = -0,0237,$$

$$C_{14} = -\frac{2 \cdot 1,2}{110} \cdot 22,7 = -0,495,$$

$$R_1 + \lambda_1 L_1 = 55,4 + 390 i.$$

also

$$\varrho_{11} = 393,9, \quad \beta_{11} = 81,9^\circ.$$

$$R_1 + \lambda_3 L_1 = 67,7.$$

Ferner gehören zu  $\lambda$  die Werte

$$d_1 = 52,0, \quad \omega_1 = 371,0, \quad \omega_1 \tau = 193,2^\circ,$$

$$|\lambda_1| = 374,6, \quad \alpha_1 = 98,0^\circ, \quad e^{-d_1 \tau} = 0,623, \quad e^{\lambda_3 \tau} = 0,695.$$

Man berechne nun die Zahlen  $a_{1+}(\psi)$  nach der Vorschrift

$$a_{1\pm}(\psi) = \cos \psi \pm e^{-d_1 \tau} \cos(\omega_1 \tau + \psi),$$

$$b_{1\pm}(\psi) = \sin \psi \pm e^{-d_1 \tau} \sin(\omega_1 \tau + \psi),$$

oder konstruiere sie nach Fig. 4.

$$a_{1-}(-\alpha_1) = -0,082, \quad b_{1-}(-\alpha_1) = -1,611;$$

$$a_{1+}(0) = 0,394, \quad b_{1+}(0) = -0,142;$$

$$a_{1+}(-\beta_{11}) = -0,085, \quad b_{1+}(-\beta_{11}) = -0,409.$$

Nach (C') hat man dann folgendes System zur Berechnung von  $\delta_1$ ,  $\varphi_1$  und  $D_3$ :

$$-0,388 \delta_1 \sin \varphi_1 - 7,62 \delta_1 \cos \varphi_1 - 13,4 D_3 = 0,206,$$

$$0,394 \delta_1 \sin \varphi_1 - 0,142 \delta_1 \cos \varphi_1 + 1,695 D_3 = 0,0474,$$

$$-0,496 \delta_1 \sin \varphi_1 - 2,39 \delta_1 \cos \varphi_1 + 57,6 D_3 = 0,990.$$

Daraus ergeben sich

$$D_3 = 0,0152, \quad \delta_1 \sin \varphi_1 = 0,0351, \quad \delta_1 \cos \varphi_1 = -0,0556,$$

mithin

$$\delta_1 = 0,0658, \quad \varphi_1 = 147,7^\circ.$$

Nach den Gleichungen (B'') erhält man schließlich

$$u_v = R \cdot z_0 = 34,9 e^{-40,2 t} + 151,3 e^{-52 t} \sin\left(\frac{371 \cdot 180^\circ \cdot t}{\pi} + 147,7^\circ\right) - 54,6,$$

$$i_v = z_1 = 0,517 e^{-40,2 t} + 0,384 e^{-52 t} \sin\left(\frac{371 \cdot 180^\circ \cdot t}{\pi} + 65,8^\circ\right) - 0,495,$$

$$i_C = y = 0,0155 e^{-40,2 t} + 0,624 e^{-52 t} \sin\left(\frac{371 \cdot 180^\circ \cdot t}{\pi} + 65,7^\circ\right),$$

$$i_g = x + y = -0,669 e^{-40,2 t} + 0,311 e^{-52 t} \sin\left(\frac{371 \cdot 180^\circ \cdot t}{\pi} + 49,7^\circ\right) + 22,7 t + A_4.$$

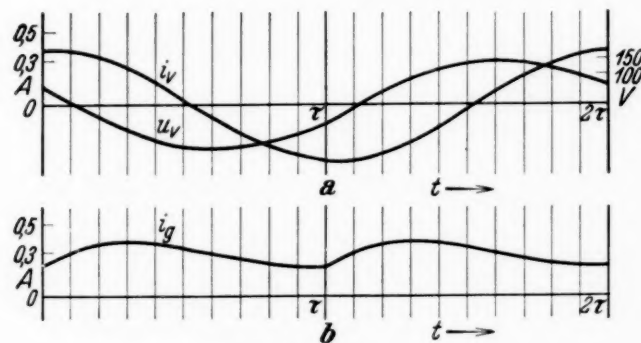


Fig. 10.

Aus der Bedingung, daß  $(x + y)_0 = y(0) + y(\tau)$  sein muß, berechnet sich  $A_4$  zu

$$A_4 = 0,669 - 0,311 \sin 49,7^\circ + 0,0155 \cdot (1 + 0,695) + 0,624 (\sin 65,7^\circ + 0,623 \sin 258,9^\circ) = 0,645.$$

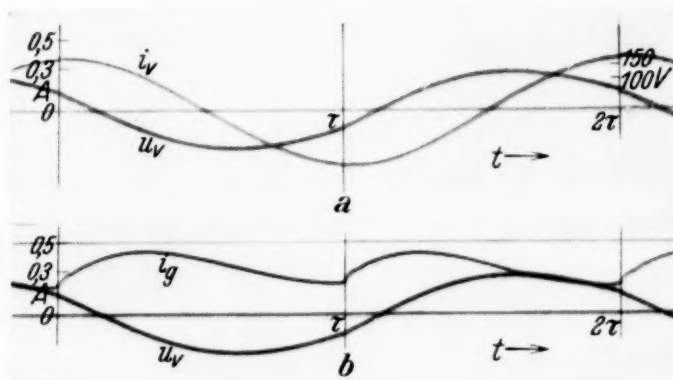


Fig. 11.

Also

$$i_g = -0,669 e^{-40,2 t} + 0,311 e^{-52 t} \sin\left(\frac{371 \cdot 180^\circ \cdot t}{\pi} + 49,7^\circ\right) + 22,7 t + 0,645.$$

Fig. 10 und 11 zeigen wieder die berechneten bzw. die experimentell aufgenommenen Kurven.

*Zusammenfassung.*

1. Aus Symmetriegründen läßt sich die Untersuchung der Strom- und Spannungsverhältnisse auf eine einzige Halbperiode beschränken. Bei  $m$  parallel geschalteten induktiven Belastungen bekommt man ein lineares System von  $m + 2$  Differentialgleichungen mit konstanten Koeffizienten, deren Lösung auf das Aufsuchen der Nullstellen einer algebraischen Gleichung  $(m + 2)$ ten Grades zurückführt.

2. Unter Annahme von praktisch verschwindender Kommutierungsdauer lassen sich sehr einfache Randbedingungen aufstellen, die die einzelnen Halbperioden miteinander verknüpfen. Dadurch entsteht ein System von  $m + 3$  algebraischen Gleichungen, die in den  $m + 3$  Integrationskonstanten linear sind.

3. Für rein Ohmsche Belastungen läßt sich eine graphische Methode angeben, die die Rechenarbeit stark reduziert.

4. Die Formeln gestatten von vornherein einen ungefähren Überblick über den Strom- und Spannungsverlauf, schon nachdem man die Gleichung  $(m + 2)$ ten Grades gelöst hat.

Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. O. Schumann, für die Anregung zu dieser Arbeit und sein reges Interesse meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen. Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und der Allgemeinen Elektrizitätsgesellschaft, die mir den experimentellen Teil dieser Arbeit ermöglichten, fühle ich mich auch zu besonderem Dank verpflichtet.

---

## Beitrag zur „durchsichtigen“ Photokathode und deren Eignung für elektronenoptische Systeme.

Von W. Kluge in Berlin (AEG).

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Februar 1935.)

In einer früheren Arbeit haben G. Holst und Mitarbeiter<sup>1)</sup> einen Apparat beschrieben, mit welchem es möglich ist, ein auf eine durchsichtige, photoelektrisch empfindliche Schicht projiziertes Bild durch die Photoelektronen auf eine durchsichtige fluoreszierende Schicht zu übertragen. Sie benutzten rotempfindliche Cäsiumkathoden. Da die fluoreszierende Anode je nach Wahl der Substanz grünes oder blaues Licht aussendet, erreicht man damit eine „Transformation“ von langwelligem in kurzwelliges Licht. Die ebene Anode und Kathode waren einander stark genähert, so daß ein annähernd homogenes Feld vorhanden war. Es wurden mit 4000 Volt Spannung brauchbare Bilder erhalten. Die Voraussetzung für ein gutes Gelingen der Bilder ist eine örtlich gleichmäßig empfindliche lichtelektrische Kathode und fluoreszierende Anode.

Die vorliegende Mitteilung möchte Messungen über die spektrale Empfindlichkeit an durchsichtigen Photokathoden bringen und die Besonderheiten aufzeigen, die diesen Kathoden hierin eigen ist. Es wurden Zellenkörper der üblichen kugelförmigen Bauart benutzt und mit einer Kathode vom Typus  $\text{Ag}-\text{Cs}_2\text{O}-\text{Cs}$  versehen<sup>2)</sup>. Die Silberschicht wurde durch Aufdampfen hergestellt und so dick gewählt, daß eine gute Leitfähigkeit sichergestellt war. Diese konnte während des Aufdampfens zwischen zwei Durchschmelzungen in der Zellenwand gemessen werden.

Die fertige Zelle wies im Glühlampenlicht eine Durchlässigkeit von  $\sim 25\%$  auf. Die Stromspannungskurven zeigten im unzerlegten Licht einer Wolframbandlampe von 2200° C abs. Sättigung bei ungefähr 60 Volt. Die Beleuchtungsstärke auf der Kathode betrug  $\sim 4000$  Lux. Der Sättigungsstrom erreichte Werte bis etwa  $10 \mu\text{A}/\text{Lumen}$ . Die spektrale Empfindlichkeit wurde einmal bei üblicher Einstrahlung von vorn und einmal bei Einstrahlung von hinten durch die Glaswand aufgenommen. Die absolute Ausbeute war dabei im ersten Falle größer. Es wird eine mittlere Schichtdicke der Kathode von  $\sim 40 \text{ m}\mu$  vorgelegen haben. Für die spektrale Verteilungskurve derartiger Kathoden scheint charakteristisch zu sein, daß das bekannte „langwellige“ Maximum im auffallenden Licht sehr schwach ausgebildet ist. Im durchfallenden Licht tritt es gar nicht in Erscheinung

<sup>1)</sup> G. Holst, J. H. de Boer, M. C. Teves, C. F. Veenemans, *Physica* **1**, 297, 1934. — <sup>2)</sup> W. Kluge, *Phys. ZS.* **34**, 115, 1933.



(Fig. 1). Die relative rote Grenze ist gegenüber der an den üblichen undurchsichtigen Kathoden etwas zurückgezogen. Möglicherweise ist für die geringe Ausbildungsschärfe des Maximums der an dünnen Schichten offensichtlich geringere Einfluß des elektrischen Lichtvektors verantwortlich zu machen.

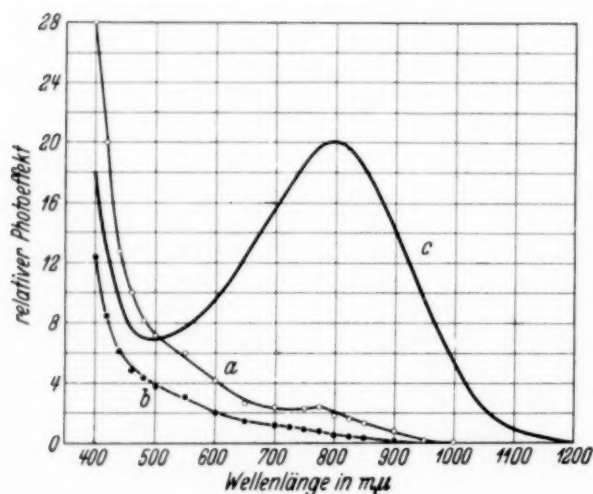


Fig. 1. Spektraler Photoeffekt an Cäsiumkathoden  
Ag—Cs<sub>2</sub>O—Cs.

- a) Durchsichtige Schicht im auffallenden Licht,  
b) durchsichtige Schicht im durchfallenden Licht,  
c) undurchsichtige Schicht.

Zum Vergleich ist in Fig. 1 die spektrale Ausbeute einer undurchsichtigen Kathode derselben Bauart mit angegeben. An dieser tritt das langwellige Maximum mit Sicherheit in Erscheinung. Charakteristisch für dünne wie dicke Kathoden ist der starke Anstieg der Ausbeutekurve nach kurzen Lichtwellen zu.

Brüche<sup>1)</sup> zeigte als erster elektronenoptische Abbildungen von kalten Kathoden, wenn diese mit ultravioletttem Licht gleichmäßig belichtet werden.

J. Pohl<sup>2)</sup> hat dann mit einer entsprechenden Apparatur die elektronenoptische Abbildung eines von ultravioletttem Licht bestrahlten Netzes vor-

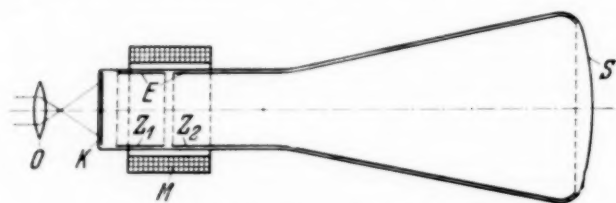


Fig. 2. Elektronenoptisches System.  
O Objektiv, K lichtelektrische Kathode, Z<sub>1</sub> Z<sub>2</sub> metallische Belegung, E elektrische Linse, M magnetische Linse, S Fluoreszenzschirm.

genommen, das auf die Kathode projiziert wurde. Im Gegensatz zu der Methode von Holst und Mitarbeitern<sup>3)</sup> wird durch die Benutzung der Elektronenlinse eine einwandfreiere Abbildung erzielt, wie es in einer in diesem Heft abgedruckten Arbeit von Schaffernicht<sup>4)</sup> näher ausgeführt wird. Bei den Versuchen von Pohl und Schaffernicht wird das Bild schräg von der Seite her auf die Fläche der Kathode projiziert. Es liegt nahe, auch hier die „durchsichtige“ Photokathode anzuwenden. Mit der oben erwähnten Cäsiumkathode wurden einige Versuche in dieser Richtung durchgeführt. Hierzu wurde die Kathode K auf eine ebene spiegelnde Fläche in

<sup>1)</sup> E. Brüche, ZS. f. Phys. **86**, 448, 1933. — <sup>2)</sup> Vgl. E. Brüche u. O. Scherzer, Geometrische Elektronenoptik. S. 264, Berlin, Springer, 1934. — <sup>3)</sup> G. Holst, J. H. de Boer, M. C. Teves, C. F. Veenemans, Physica **1**, 297, 1934. — <sup>4)</sup> ZS. f. Phys. **93**, 762, 1935.

einem elektronenoptischen System angeordnet (Fig. 2)<sup>1)</sup>. Die erzielte Emission betrug  $\sim 3 \mu\text{A}/\text{Lumen}$ . Auf dieser Kathode von etwa  $15 \text{ cm}^2$  Fläche wurde mittels eines Objektivs  $O$  das Bild  $B_0$  einer schachbrettartigen Figur erzeugt. Mit Hilfe der Elektronenlinse  $M$  wird dieses Bild auf dem Leuchtschirm  $S$  in ein Elektronenbild  $B_e$  verwandelt<sup>2)</sup>. Zu diesem Zwecke sind  $Z_1$  und  $Z_2$  miteinander verbunden. Bei diesem Prozeß treten vorhandene örtliche Verschiedenheiten in der Empfindlichkeit der Kathode und des Leuchtschirmes in Erscheinung<sup>3)</sup>. Das zeigt Fig. 3. Die Spannung zwischen  $K$  und  $Z_1 + Z_2$  betrug bei diesem

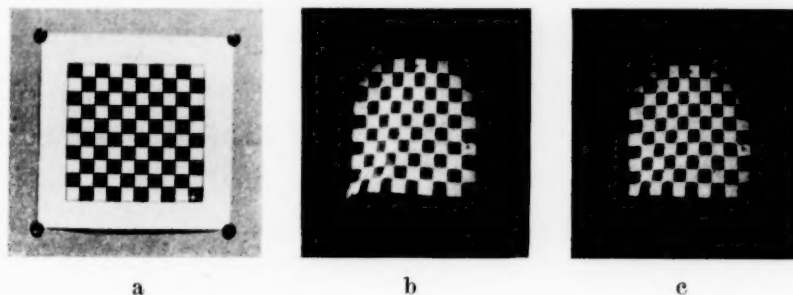


Fig. 3. Aufnahme einer schachbrettartigen Figur.

a) Photographisch, b) elektronenoptisch mit sichtbarem Licht, c) elektronenoptisch mit ultraviolettem Licht.

Versuch 2500 Volt. Die Aufnahme *a* gibt zunächst zum Vergleich das photographische Bild des Gegenstandes wieder, die Aufnahme *b* das elektronenoptische. Für die Aufnahme *b* wurde von der schachbrettartigen Figur ein Negativ angefertigt und mittels des Objektivs  $O$  auf die lichtelektrische Kathode abgebildet. Der photographisch wirksame Anteil der Lichtquelle war dabei zum größten Teil durch Filter beseitigt, weil er die Kathode und den Schirm, die beide durchsichtig sind, durchdringt und damit die Kontraste der photographischen Aufnahme des elektronenoptischen Bildes verwischen würde. Dieser störende Einfluß ist im vollen Umfange kaum zu vermeiden. Die Belichtungszeit betrug 25 sec bei einer vorgegebenen Blende. Die Aufnahme *c* zeigt das Ergebnis, wenn das optische Bild bei Zwischenschaltung eines Wrattenfilters 87 mit ultraviolettem Licht auf der Kathode erzeugt wird. Die Belichtungszeit betrug 50 sec bei gleicher Blende, also doppelt so viel wie im Falle *b*. Das elektronenoptische System vermittelte bei der gewählten Einstellung eine Vergrößerung des Bildes um den Faktor  $\sim$ .

<sup>1)</sup> Für die Versuche wurde ein elektronenoptisches System von Dr. W. Heilmann, Reichspostzentramt, benutzt; vgl. ENT. **12**, 68, 1935, Heft 2. —

<sup>2)</sup> Vgl. A. H. Brolly, Electr. Eng. **53**, 1153, 1934. — <sup>3)</sup> Vgl. J. Pohl, ZS. f. techn. Phys. **15**, 579, 1934.

## Bemerkung zu H. Blumes finiter Wahrscheinlichkeitsrechnung.

Von **Hans Reichenbach** in Istanbul.

(Eingegangen am 8. Januar 1935.)

In dem Wunsche, die Schwierigkeiten des Regellosigkeitsprinzips für die Wahrscheinlichkeitsrechnung zu überwinden, hat H. Blume<sup>1)</sup> das System einer Wahrscheinlichkeitsrechnung entwickelt, in welchem die auftretenden Folgen nur eine endliche Anzahl von Gliedern besitzen. In diesem Zusammenhang macht Blume über die von mir konstruierte Wahrscheinlichkeitsrechnung eine Bemerkung, die auf einem Mißverständnis beruht und die ich hier korrigieren möchte. Es ist möglich, daß dieses Mißverständnis in der Kürze meiner bisherigen Veröffentlichungen<sup>2)</sup> über diesen Gegenstand ihre Ursache hat; für die weitere Aufklärung des folgenden möchte ich deshalb auf mein neuerdings erschienenenes Buch<sup>3)</sup> verweisen, in welchem alle diese Fragen eine ausführliche Klarlegung erfahren haben.

Blume führt aus, daß ich für den Aufbau der Wahrscheinlichkeitsrechnung eine neue Logik, die Wahrscheinlichkeitslogik, eingeführt habe. Diese Bemerkung ist jedoch nur beschränkt richtig; um dies auszuführen, muß ich zunächst kurz darlegen, welche Arten von Wahrscheinlichkeitsrechnung man unterscheiden muß.

Wie bei jeder mathematisch formulierten Wissenschaft muß man zunächst eine *formale* und eine *inhaltliche* Wahrscheinlichkeitsrechnung unterscheiden. Die erstere benutzt den Begriff Wahrscheinlichkeit, ohne daß diesem Begriff eine bestimmte Deutung zugeordnet wird. In ihr sind alle Sätze der Wahrscheinlichkeitsrechnung ableitbar; aber auch die Sätze besitzen hier keine inhaltliche Deutung. Ich habe dieses System die *formale mathematische Wahrscheinlichkeitsrechnung* genannt und kalkülmäßig entwickelt. Zum Verständnis sei an die analoge Behandlung der Geometrie erinnert, die man ebenfalls rein kalkülmäßig auffassen kann; man spricht hier auch von *impliziten Definitionen* (Hilbertsche Axiomatik).

---

<sup>1)</sup> H. Blume, Mathematische Begründung und Entwicklung einer Wahrscheinlichkeitsrechnung mit finiten Kollektiven, ZS. f. Phys. **92**, 232, 1934. —

<sup>2)</sup> H. Reichenbach, Axiomatik der Wahrscheinlichkeitsrechnung, Math. ZS. **34**, 568, 1932; Wahrscheinlichkeitslogik, Ber. d. Berl. Akad., Phys.-math. Kl., 1932. — <sup>3)</sup> H. Reichenbach, Wahrscheinlichkeitslehre, Leiden, A. W. Sijthoff, 1935.

Wenn man nun, darüber hinausgehend, dem Begriff Wahrscheinlichkeit des Kalküls eine inhaltliche Deutung zuordnet, kommt man zur inhaltlichen Wahrscheinlichkeitsrechnung. Aber für die Zuordnung dieser Deutung stehen mehrere Wege offen. Wir können zunächst unter Wahrscheinlichkeit den limes der Häufigkeit in einer Folge verstehen, deren Glieder durch eine *mathematische Vorschrift* gegeben sind. Wir kommen damit zur *inhaltlichen mathematischen Wahrscheinlichkeitsrechnung*. In dieser lassen sich alle Theoreme der Wahrscheinlichkeitsrechnung durchführen. Es genügt hierbei die klassische zweiwertige Logik. In dem Falle der Geometrie entspricht diesem System etwa die Realisierung des euklidischen Axiomensystems, in der Hilbertschen Form, durch die Begriffe der analytischen Geometrie.

Eine andere Art von Wahrscheinlichkeitsrechnung erhält man, wenn man unter Wahrscheinlichkeit den limes der Häufigkeit in einer Folge versteht, die aus *Naturobjekten* besteht. Dieses System nenne ich *physikalische Wahrscheinlichkeitsrechnung*; es ist ebenfalls eine inhaltliche Wahrscheinlichkeitsrechnung. Im Falle der Geometrie entspricht ihr die Belegung des Axiomensystems mit physikalischen Objekten, also die Zuordnung von Lichtstrahlen zu dem Begriff „Gerade“ usw., d. h. das, was man auch physikalische Geometrie nennt. Erst in bezug auf diese physikalische Wahrscheinlichkeitsrechnung entstehen die Probleme, die mich zur Wahrscheinlichkeitslogik geführt haben; es sind die Fragen, die man auch als *Anwendungsproblem* bezeichnet und die den Induktionsschluß einschließen.

Diese Darlegungen lassen erkennen, daß man für die Zwecke der mathematischen Wahrscheinlichkeitsrechnung einer Finitisierung nicht bedarf; hier läßt sich alles mit unendlichen Folgen machen, und auch die Frage der Regellosigkeit findet dabei ihre Aufklärung. Wesentlich ist es dabei, daß man den Begriff der Wahrscheinlichkeitsfolge nicht auf den Typ der „regellosen“ Folge beschränkt, sondern einen allgemeineren Begriff benutzt, für den die „regellose“ oder besser *normale* Folge nur ein Spezialfall ist. Das ist übrigens gerade auch im Hinblick auf die Anwendung des Systems in der Physik wesentlich, weil hier die nichtnormalen Folgen eine sehr große Rolle spielen, z. B. in den als Wahrscheinlichkeitsnachwirkung bekannten Problemen; von einer allgemeinen Wahrscheinlichkeitsrechnung muß verlangt werden, daß sie derartige Folgen ebenso einschließt wie die in Glücksspielen auftretenden Folgen. — Andererseits aber läßt sich zeigen, daß die Finitisierung hier aber auch gar keine Schwierigkeiten macht, da die Axiome der allgemeinen Wahrscheinlichkeitsrechnung für endliche Folgen ohne weiteres erfüllt sind. Unannehmlichkeiten entstehen hier



erst, wenn man auch für endliche Folgen so etwas wie Regellosigkeit definieren will; dabei treten dann Ausdrücke auf, in denen eine gewisse größte Abschnittslänge  $n$  und eine Genauigkeit  $\varepsilon$  eine Rolle spielen, wie in dem Blumeschen System. Ich habe deshalb auf die Durchführung derartiger Überlegungen verzichtet, da sie mir keinen Vorteil zu bringen scheinen<sup>1)</sup>.

Dagegen scheint es zunächst, als ob eine derartige Finitisierung für die physikalische Wahrscheinlichkeitsrechnung zweckmäßig wäre, weil diese es in der Tat stets nur mit endlichen Folgen zu tun hat. Doch zeigt sich bei genauerer Betrachtung, daß auch hier durch die Finitisierung kein Vorteil eintritt. Denn die Aussagen der Physik beziehen sich niemals nur auf den bereits abgelaufenen ersten Abschnitt der Wahrscheinlichkeitsfolge, der beobachtet vorliegt, sondern immer zugleich auch auf den zukünftigen Teil, der erst später zu beobachten ist; und wenn man auch sagen kann, daß dieser zweite Abschnitt ebenfalls endlich ist, wenigstens soweit er beobachtbar ist, so nützt in diesem Falle die Endlichkeit nichts, denn die Aussage über den zukünftigen Teil der Folge, die den Charakter einer Prophezeiung hat, enthält alle diejenigen logischen Probleme, die das Anwendungsproblem und den Induktionsschluß so schwierig machen; sie sind die gleichen, ob der in der Zukunft liegende Rest der Folge endlich ist oder unendlich. Darum kann auch eine finite Wahrscheinlichkeitsrechnung aus den Schwierigkeiten des Induktionsproblems nicht herausführen. Das vermag erst die Wahrscheinlichkeitslogik zu leisten, denn die Behauptung über den zukünftigen Rest der Folge wird eben stets nur mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit ausgesprochen werden. Ob man also in der Theorie der Wahrscheinlichkeit finite oder infinite Folgen zugrunde legen soll, das ist mehr eine Frage des Geschmacks; denn nicht in dem Unterschied finiter und infiniten Folgen liegt die eigentümliche Schwierigkeit des Wahrscheinlichkeitsproblems der Anwendung, sondern in dem Unterschied beobachteter und unbeobachteter Folgenstücke, in dem Unterschied also von Vergangenheit und Zukunft. Auf die Zukunftsaussagen aber kommt es der Physik an; und darum kann für die Physik allein eine Wahrscheinlichkeitstheorie von Wert sein, die für dieses Problem eine Lösung gefunden hat.

---

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu auch Wahrscheinlichkeitslehre, S. 359.

## Über das System Nickel—Mangan.

Von **Siegfried Valentiner** und **Gotthold Becker** in Clausthal.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Januar 1935.)

Das System Ni—Mn wird röntgenographisch, magnetisch und elektrisch neu vermessen. Der im Gebiet um 25% Mn beobachtete Magnetismus der Überstrukturlegierung  $\text{Ni}_3\text{Mn}$  hat den Charakter eines ungewöhnlich starken Paramagnetismus. Weiter wird bei 50% Mn ein Gebiet erhöhter Leitfähigkeit gefunden, die durch die auch röntgenographisch wahrscheinlich gemachte Existenz von NiMn erklärt wird.

Das Zustandsdiagramm der Ni-Mn-Legierungen wurde von Zemezuzny, Urasow und Rykowskow<sup>1)</sup> aufgestellt; sie fanden bei hohen Temperaturen vollständige Löslichkeit, wiesen aber auf Haltepunkte im Gebiet von 48 bis 58 Atom-% Mn hin, die sie als Zerfall der festen Lösung deuteten. Dourdine<sup>2)</sup> bestätigte in zwei ausführlichen Arbeiten diese Tatsache; auf Grund seiner metallographischen Untersuchung stellte er die „Verbindung“ NiMn fest und vermutete  $\text{Ni}_2\text{Mn}_3$  und  $\text{Ni}_4\text{Mn}_3$ . Magnetisch wurde das System von Gray<sup>3)</sup> bis zu Mangangehalten von 20% vermessen; nach seinen Ergebnissen steigt die Magnetisierung beim Anlassen der abgeschreckten Proben an. Gumlich, Steinhaus, Kussmann und Scharnow<sup>4)</sup> untersuchten im Gebiet von 0 bis 20% Mn die Anfangspermeabilität, die Koerzitivkraft und den spezifischen Widerstand. Während ihren Ergebnissen zufolge der spezifische Widerstand der Legierungen mit wachsendem Mn-Gehalt bis zu 20% monoton ansteigt, zeigt die Anfangspermeabilität der langsam gekühlten Legierungen mit 17% Mn ein Maximum mit dem zehnfachen Wert der Anfangspermeabilität des Ni und die Koerzitivkraft ein Minimum. Schließlich haben Kaya und Kussmann<sup>5)</sup> im Gebiet von 0 bis 40% Mn ausführliche magnetische und elektrische Messungen angestellt und die an der Stelle  $\text{Ni}_3\text{Mn}$  (etwa 24% Mn) auftretenden Besonderheiten als eine Überstrukturumwandlung gedeutet.

Mit Untersuchungen der physikalischen Eigenschaften verschiedener Mn-Legierungen beschäftigt, versuchten wir auch die Erkenntnisse über die Ni-Mn-Legierungen zu vervollständigen, insbesondere da uns die durch den

<sup>1)</sup> S. Zemezuzny, G. Urasow, A. Rykowskow, ZS. f. anorg. Chem. **57**, 253, 1908. — <sup>2)</sup> F. Dourdine, Rev. de Metallurg. **12**, 125, 1915; **29**, 507, 565, 1932. — <sup>3)</sup> A. Gray, Phil. Mag. **24**, 1, 1912. — <sup>4)</sup> E. Gumlich, W. Steinhaus, A. Kussmann u. B. Scharnow, Elektr. Nachr.-Techn. **5**, 99, 1928. — <sup>5)</sup> Seiji Kaya u. A. Kussmann, ZS. f. Phys. **72**, 293–309, 1931.

Einbau des Mn ins Ni-Gitter hervorgerufene hohe magnetische Sättigung interessierte. Unsere Messungen sind, soweit sie sich auf das bereits untersuchte Gebiet beziehen, in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen Kayas und Kussmanns, wenn man von den röntgenographischen Resultaten absieht, die von ihren allerdings mehr beiläufig gemessenen Werten abweichen. Wir geben im folgenden unsere Messungen und Ergebnisse wieder.

*Herstellung der Legierungen.* Als Ausgangsmaterial diente „Nickel in Würfeln“ und „Mangan nach Goldschmidt“; beide Proben waren von Kahlbaum bezogen. Die Legierungen wurden im Hochfrequenzofen in Pythagorastiegeln erschmolzen und in eine eiserne Kokille zu Stäben von 1 cm Durchmesser und 15 bis 20 cm Länge vergossen, die wir dann auf etwa 8 mm Durchmesser abdrehten bzw. abschliffen. Die röntgenographische Dichtebestimmung zeigte, daß sie bei dieser Herstellung sehr dicht (etwa 3% Porenvolumen) und homogen ausfielen. Die Zusammensetzung der Legierungen, die freundlicherweise von Herrn Dr. Kolb im hiesigen Chemischen Institut nachgeprüft wurde, lag stets sehr nahe bei der Einwage. Für die Röntgenuntersuchung wurde ferner aus jeder Legierung ein Stäbchen von 1 mm Durchmesser geschliffen. Die Wärmebehandlung der Proben erfolgte im evakuierbaren Pythagorasrohr eines kippbaren Ofens, der am einen Ende die Durchführung für das Thermoelement, am anderen einen Planschliff besaß, der durch eine Glasscheibe mit Gummiring verschlossen wurde. Die im Vakuum behandelten Proben konnten nach schnellem Entfernen der Platte im Verlauf von 1 bis 2 sec zum Abschrecken ins Wasserbad gekippt werden.

*Meßmethoden.* Die magnetischen Messungen erfolgten ballistisch. Es standen dazu zwei Einrichtungen zur Verfügung, die früher beschrieben sind, und von denen die eine<sup>1)</sup> von der Temperatur der flüssigen Luft bis zur Zimmertemperatur, die andere<sup>2)</sup> von Zimmertemperatur bis 700° C zu messen gestattete. Mit ihnen konnten wir im Dauerbetrieb Feldstärken von 500 Ø, bei kurzzeitiger Benutzung Feldstärken von 2000 Ø erreichen. Die größte Empfindlichkeit war derart, daß die Induktion einer Probe von  $\chi = 9$  (Mn) durch Einbringen in ein Feld von 500 Ø einen Ausschlag von etwa 70 mm ergab.

Den spezifischen elektrischen Widerstand erhielten wir durch Messung von Strom und Spannung und zwar an verschiedenen Stellen jedes Stabes,

---

<sup>1)</sup> S. Valentiner u. G. Becker, ZS. f. Phys. **80**, 735, 1933. — <sup>2)</sup> S. Valentiner u. G. Becker, ebenda **83**, 400, 1933.

indem die dabei verwandten Spannungsschneiden gemeinsam auf dem Stab verschoben wurden. Für die Bestimmung des Temperaturkoeffizienten des Widerstandes wurden angelötete Drähte benutzt, um sicher zu sein, daß bei den verschiedenen Temperaturen die gleiche Stelle des Stabes zur Messung diene. Die Bestimmung erfolgte in Bädern von flüssiger Luft,  $\text{CO}_2$ -Alkohol und Wasser von Zimmertemperatur.

Die wahren Querschnitte der Stäbe, die für die Berechnung der Magnetisierung und des Leitvermögens bekannt sein mußten, wurden aus Länge und Gewicht der Stäbe und der röntgenographisch bestimmten Dichte errechnet, sie waren etwa 3% kleiner als die geometrischen Querschnitte.

#### a) Röntgenographische Messungen.

Von allen untersuchten Legierungen wurden im abgeschreckten und gealterten Zustand Debye-Aufnahmen mit  $\text{FeK}\alpha$ -Strahlung angefertigt. Kaya und Kussmann erhielten in dem von ihnen untersuchten Gebiet

von 0 bis 25% Mn die  $\alpha$ -Phase mit dem Gitter des Nickels ( $a = 3,51$  bis  $3,52 \text{ \AA}$ ), und von 25% Mn aufwärts daneben noch eine  $\beta$ -Phase, ebenfalls kubisch-flächenzentriert, aber mit der Gitterkonstante  $3,60 \text{ \AA}$ . Abweichend davon ergaben unsere Aufnahmen (Fig. 1) an den abgeschreckten Legierungen eine Auf-

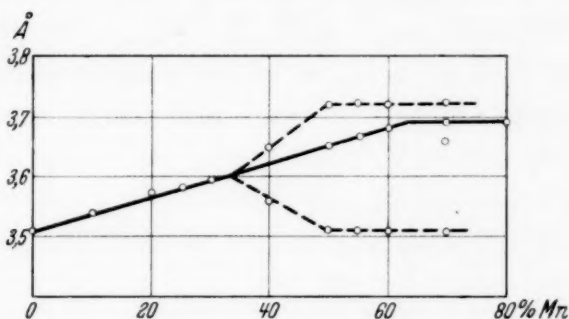


Fig. 1. Gitterkonstanten im System Ni—Mn (— — — tetragonales Gitter).

weitung des Ni-Gitters, dessen Gitterkonstante von  $3,51$  auf  $3,69 \text{ \AA}$  linear mit dem Mangengehalt der Legierungen von 0 bis etwa 63% Mn ansteigt; bei höheren Mn-Gehalten ändert sich diese Gitterkonstante nicht mehr, bei 90% Mn fanden wir das etwas aufgeweitete Gitter des  $\beta$ -Mangans.

Die gealterten Legierungen zeigten zum Teil eine andere Struktur. Die bei 24% Mn zu erwartende Überstruktur der gealterten Legierungen, die schon Kaya und Kussmann aus ihren Leitfähigkeitsmessungen folgerten, aber röntgenographisch nicht nachweisen konnten, war auch auf unseren Aufnahmen wegen der geringen Differenz im Atomgewicht von Mn und Ni nicht zu erkennen.

Die Legierungen mit 40 bis 70% Mn besitzen nach dem Altern im Gegensatz zu ihrem Zustand vor der Alterung ein flächenzentriert tetragonales Gitter von gleichem Volumen wie die zugehörigen abgeschreckten



Legierungen. Mit der Zunahme des Mn-Gehalts ändert sich das Achsenverhältnis  $c/a$

von 0,975 ( $c = 3,56 \text{ \AA}$ ;  $a = 3,65 \text{ \AA}$ ) bei 40 % Mn

auf 0,944 ( $c = 3,51 \text{ \AA}$ ;  $a = 3,72 \text{ \AA}$ ) bei 50 % Mn

und behält diesen Wert bei höheren Mn-Gehalten bis etwa 70 %. Bei der Legierung mit 70 % ist freilich noch ein anderes Gitter, kubisch-flächenzentriert mit  $a = 3,66 \text{ \AA}$ , zu erkennen.

Das reguläre Gitter der abgeschreckten Legierungen von 40 bis 60 % Mn tritt *rein* nur im Gußzustand auf; die von etwa 800° abgeschreckten Legierungen zeigen mehr oder weniger stark auch die tetragonale Phase neben der regulären. Den Grund der Abweichungen von Kaya und Kussmanns Ergebnissen haben wir nicht auffinden können.

#### b) Elektrische Messungen.

Der spezifische Widerstand der abgeschreckten Ni-Mn-Legierungen steigt von  $\varrho_{20} = 0,09 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  des technischen Ni mit dem Mn-Gehalt stark an (Fig. 2), erreicht bei etwa 55 % Mn mit  $\varrho_{20} = 2,75 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  seinen Höchstwert und fällt dann wieder ab auf  $1,55 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  bei

80 % Mn. Bei höheren Mn-Gehalten war eine Widerstandsmessung nicht möglich, der Stab mit 90 % Mn zersprang schon beim Erkalten in viele Stücke mit dem glasigen Bruch des Mangans. Die Messungen an Legierungen, die bei 400 bis 430° gealtert waren, ergaben, daß es zwei Konzentrationsbereiche geringeren spezifischen Widerstandes gibt, von denen der eine bei etwa 24 % Mn liegt — ihn haben schon Kaya und

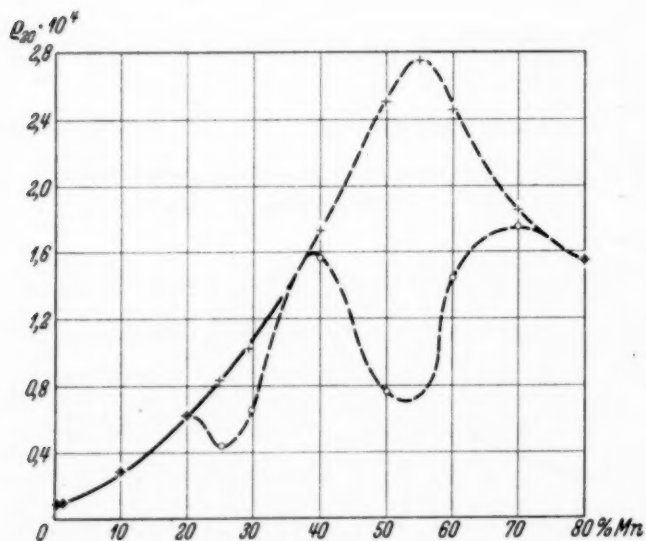


Fig. 2. Spezifischer Widerstand der abgeschreckten (+) und gealterten (o) Legierungen.

Kussmann festgestellt —, der andere zwischen 40 und 70 % Mn-Gehalt. Auf Legierungen mit Gehalten bis 20 % Mn hat offensichtlich die Alterung keinen Einfluß. Die Absolutwerte des spezifischen Widerstandes der abgeschreckten Legierungen mit mehr als 30 % und der gealterten mit mehr

als 20% sind etwas unsicherer als die der Legierungen mit geringerem Gehalt an Mn, teils weil die Abschreckgeschwindigkeiten, von denen die Werte für das abgeschreckte Material abhängig sind, nicht genau reproduzierbar sind, teils weil die Stäbe beim Abschrecken leicht Sprünge bekommen.

Der Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes, der zwischen  $-190$  und  $+200$  gemessen wurde, ist in Fig. 3 dargestellt. Unterhalb 30%

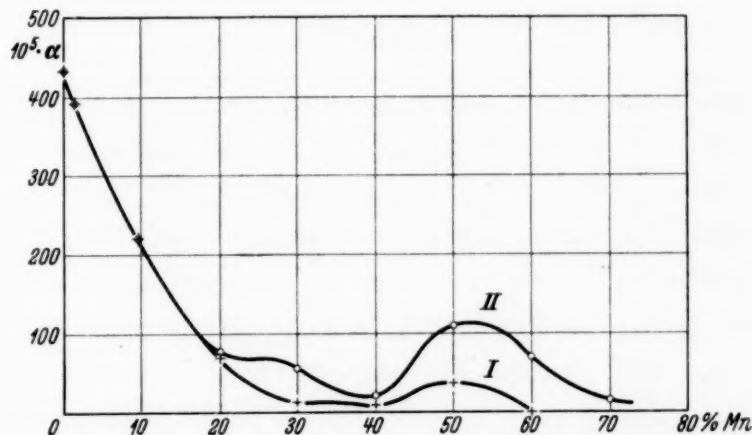


Fig. 3. Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes der abgeschreckten (+) und gealterten (o) Legierungen.

und bei 50% Mn-Gehalt zeigen die gealterten Legierungen (und bei 50% auch noch die offenbar nicht vollständig abgeschreckten) ein starkes Ansteigen des Temperaturkoeffizienten, der dem Anwachsen des Leitvermögens in diesen Gebieten entspricht und auf einen Ordnungsvorgang im Gitter — Bildung einer Überstruktur — schließen läßt.

Um den Vorgang der Alterung genauer zu untersuchen, wurde eine Legierung (70% Ni, 30% Mn) im elektrischen Röhrenofen erhitzt und ihr Widerstand mittels angelöteter Strom- und Spannungsdrähte mit dem Kompensationsapparat gemessen. Der spezifische Widerstand des vorher

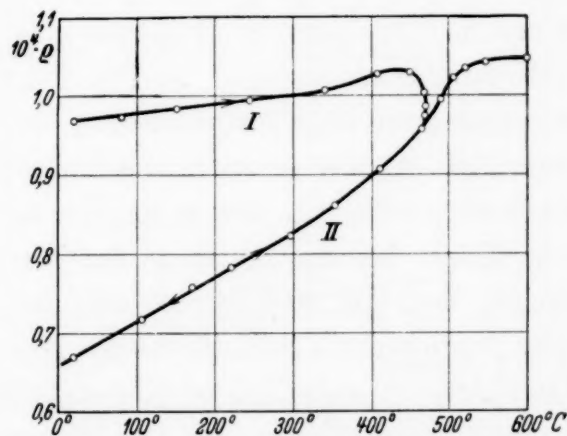


Fig. 4. Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes der Legierung 70% Ni, 30% Mn. I abgeschreckt, II gealtert.

von hoher Temperatur abgeschreckten Stabes  $\rho_{20} = 0,968 \Omega \cdot \text{cm}$  (Kurve I in Fig. 4) nimmt mit dem kleinen Temperaturkoeffizienten  $\alpha = 0,00013$  zu. Nach einem etwas schnelleren Ansteigen bei 350 bis 450°, das wohl auf Kornwachstum zurückzuführen ist, erfolgt bei 460° ein plötzlicher Abfall

(innerhalb  $\frac{1}{4}$  Stunde) in die Kurve II der „gealterten Legierung“, die dann von 600° bis Zimmertemperatur reproduzierbar durchlaufen werden kann. Dicht über 500° geht, wie das Umbiegen der Kurve zeigt, der Temperaturkoeffizient wieder von dem großen in den kleineren Wert über. Hier wird offenbar die Ordnung im Gitter durch die thermische Unruhe zerstört, beim Abschrecken von 600° erhält man die ungeordnete feste Lösung.

### c) Magnetische Messungen.

Kaya und Kussmann haben an den Legierungen von 0 bis 40% Mn sehr eingehend die magnetische Sättigung im abgeschreckten und gealterten Zustand und die Curiepunkte untersucht; ihre Resultate sind etwa folgende: Die Sättigungsmagnetisierung (bei 7000 Ø) des Nickels nimmt bei geringem Mn-Gehalt etwas zu und fällt dann zwischen 10 und 24% bis auf Null. Entsprechend fällt der Curiepunkt mit steigendem Mn-Gehalt von 363° (reines Ni) auf 0° (23% Mn) monoton ab. Die gealterten Legierungen mit etwa 15 bis 35% Mn und geordneter Atomverteilung sind ebenfalls ferromagnetisch und zeigen bei 22% Mn ein Maximum der Magnetisierung mit einem Wert, der 20% über dem des Nickels liegt. Die magnetische Umwandlung erfolgt in einem größeren Gebiet in der Nähe von 500°.

Zur Prüfung, wie weit diese Legierungen den Charakter der magnetischen Eigenschaften des Mangans zeigen, haben wir die Form der Magnetisierungskurve bei kleineren Feldstärken (bis 500 Ø) und das paramagnetische Gebiet näher untersucht. In Fig. 5 sind einige charakteristische Fälle der abgeschreckten Legierungen dargestellt. Die erste mit 10% Mn bezeichnete Kurve gilt bis auf den Zahlenwert der Sättigung für das Gebiet von 0 bis etwas über 10% Mn. Die Anfangspermeabilität ist hoch, die Koerzitivkraft sehr klein. Mit der Zunahme des Mn-Gehalts werden die Kurven immer flacher, und von 30% Mn ab sind die Legierungen rein paramagnetisch. (Das Auftreten der Schleife bei der Legierung mit 25% Mn ist wohl sekundärer Art. Vermutlich ist die statistische Unordnung nicht mehr vollkommen und die beginnende Atomordnung gibt Anlaß zu Gitterspannungen.) Dieser Paramagnetismus ist temperaturunabhängig wie der des reinen Mangans, während die Legierungen mit geringem Mn-Gehalt oberhalb ihres Umwandlungspunktes dem Curie-Weiss'schen Gesetz folgen.

Die Suszeptibilitäten  $\chi$  der abgeschreckten manganreichen Legierungen sind nicht sehr genau meßbar, da die Abschreckgeschwindigkeit offenbar sehr hoch sein muß, um reproduzierbare Werte zu geben.

Es ist für Legierungen mit:

% Mn	30	40	50—100
$\chi$ . . . . .	$120 \cdot 10^{-6}$	$16 \cdot 10^{-6}$	$9 \cdot 10^{-6}$

*Einfluß der Alterung.* Der paramagnetische Charakter der Legierungen mit 20 bis 30 % Mn bleibt nun auch beim Altern erhalten, nur nimmt die

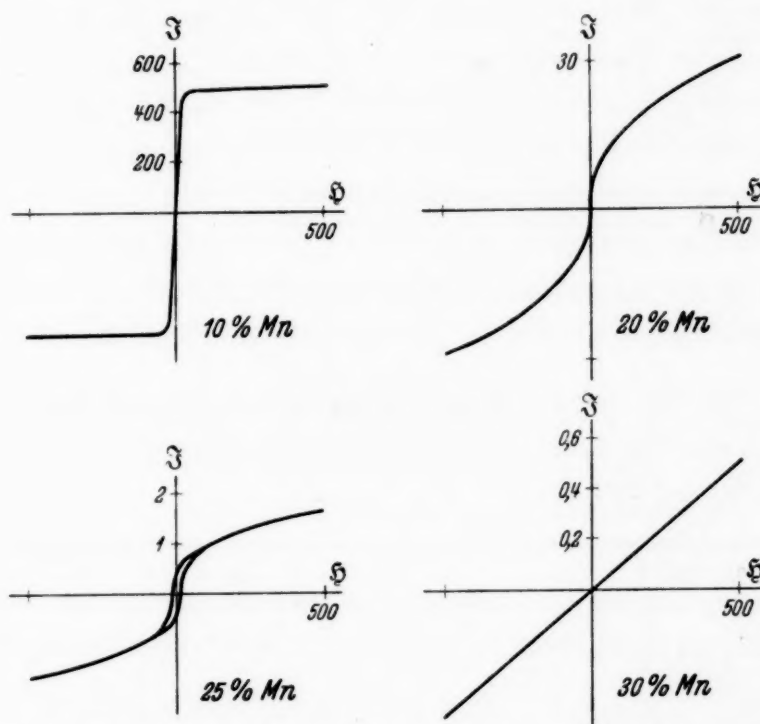


Fig. 5. Magnetisierungskurven abgeschreckter Ni—Mn-Legierungen.

Magnetisierung beträchtlich zu. In Fig. 6 sind die Magnetisierungskurven der gealterten Legierungen mit 25 und 30 % Mn wiedergegeben. Die weitere

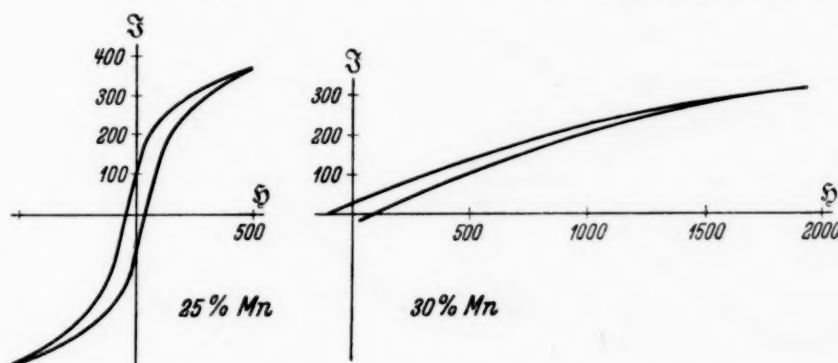


Fig. 6. Magnetisierungskurven gealterter Ni—Mn-Legierungen.

Untersuchung bei verschiedenen Temperaturen ergab, daß die Intensität der Magnetisierung der Legierung mit 30 % Mn in dem untersuchten Bereich



von  $-190$  bis  $+420^{\circ}$  temperaturunabhängig ist, und wir möchten darin einen starken Einfluß des Mn sehen, zumal auch die gealterten Legierungen mit höheren Mn-Gehalten völlige Temperaturunabhängigkeit der Magnetisierung zeigen. Bei höheren Meßtemperaturen, über  $420^{\circ}$ , nimmt die Mag-

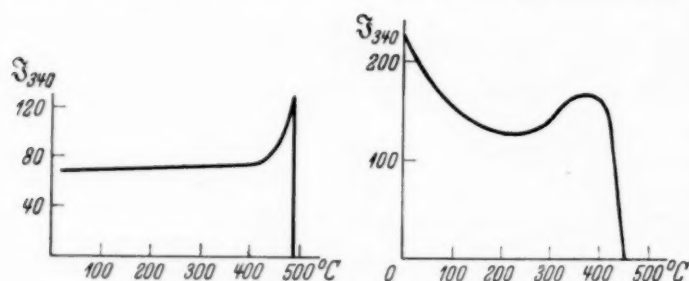


Fig. 7. Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung (bei  $\mathfrak{H} = 340 \text{ Oe}$ ) der Legierung mit 30 % Mn (7 a) und mit 25 % Mn (7 b).

netisierung der Legierung mit 30 % Mn noch zu (Fig. 7 a), um dann beim Curiepunkt plötzlich zu verschwinden. Bei der Legierung mit 25 % Mn dagegen ist noch deutlich der Einfluß des Ni zu erkennen (Fig. 7 b), denn

bis  $200^{\circ}$  nimmt die Magnetisierung ab; dann nimmt sie auch bei ihr wieder zu und fällt in dem Gebiet von  $400$  bis  $450^{\circ}$  auf Null ab.

Der Einfluß der Alterung auf die paramagnetischen Legierungen mit mehr als 30 % Mn ist geringer. Auch bei ihnen nimmt aber die Magnetisierung durch die Alterung zu:

% Mn	40	50	60	70	80
$J_{500 \text{ Oe}}$ . . . . .	0,3	0,115	0,049	0,038	0,033

Eine Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung besteht, wie schon erwähnt, nicht. Die bei diesen Legierungen (besonders bei denen mit 40 und 50 %) beobachtete Hysterisis dürfte wohl noch auf den Einfluß des Ni

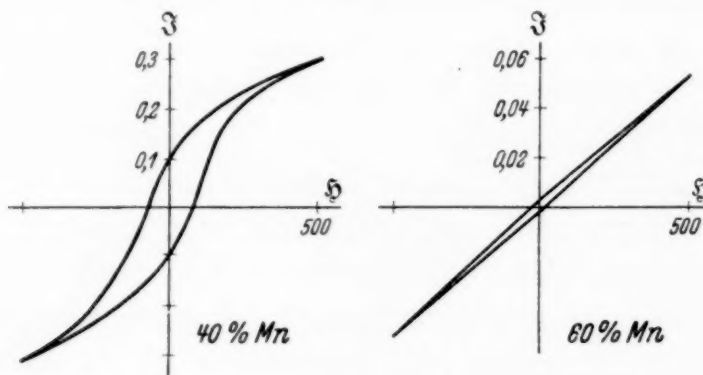


Fig. 8. Magnetisierungskurven gealterter Ni-Mn-Legierungen.

zurückzuführen sein. Es ist nicht wahrscheinlich, daß sie von dem geringen Eisengehalt des Mn herrührt, das etwa in den abgeschreckten Legierungen

gelöst und in den gealterten ausgeschieden wäre. Dann sollte der ferromagnetische Charakter mit dem Mn-Gehalt zunehmen, was nicht der Fall ist (Fig. 8).

*d) Zusammenfassung.*

Die von hoher Temperatur abgeschreckten Ni-Mn-Legierungen sind eine feste Lösung von Mn in Ni bzw. bei über 80% Mn von Ni in  $\beta$ -Mn. Von 40 bis 70% Mn findet sich bei den gealterten Legierungen eine tetragonale Phase. Die elektrische Leitfähigkeit nimmt wie bei 25% Mn auch bei 50% Mn infolge eines Ordnungsvorganges erheblich zu, wenn man die Legierungen bei etwa 450° altert; entsprechend steigt der Temperaturkoeffizient des elektrischen Leitvermögens; neben der schon früher nachgewiesenen Verbindung  $\text{Ni}_3\text{Mn}$  besteht danach die Verbindung NiMn.

Die magnetischen Eigenschaften im System Ni—Mn lassen den Einfluß beider Komponenten deutlich erkennen. Im Gebiet von 0 bis 20% Mn ist im wesentlichen das Ni wirksam, von 20 bis 35% tritt der Einfluß der magnetischen Eigenschaften des Mn kräftiger hervor, die das Mn immer dann, wie es scheint, intensiver zeigt, wenn die einzelnen Mn-Atome durch die in diesem Gebiet mögliche Überstruktur einen größeren Abstand voneinander bekommen.

Das Nichtauftreten des Ferromagnetismus bei den Überstruktur-Legierungen mit 50% Mn dürfte durch das tetragonale Gitter bedingt sein.

Den hier verwendeten Hochfrequenzöfen verdanken wir der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft.

*Clausthal*, Physikalisches Institut der Bergakademie, Januar 1935.

## Zur Herleitung der Grundgleichungen der Statistik<sup>1)</sup>.

Von S. Flügge in Frankfurt a. M.

(Eingegangen am 29. Januar 1935.)

Der Begriff der statistischen Wahrscheinlichkeit erscheint in mancher Weise ungeeignet, um an die Spitze der Betrachtungen gestellt zu werden. Es wird deshalb ein anderer Weg angegeben in Analogie zu einem Verfahren, das gelegentlich im Spezialfall der Fermi-Statistik angewandt wurde. Als Nebenresultat ergibt sich eine sehr allgemeine Entropieformel.

*1. Problemstellung.* Die Behandlung der Grundgesetze der Bose- und Fermi-Statistik geht in der Literatur im allgemeinen aus von dem Begriff der statistischen Wahrscheinlichkeit, der mit Hilfe einer vorgegebenen Abzählregel eingeführt wird. Erst nachdem der Begriff der Entropie auf diese Weise geprägt ist, geht man dann dazu über, die Wechselwirkung zwischen zwei Systemen zu betrachten und daraus die bekannten Sätze über das thermodynamische Verhalten (H-Theorem usw.) zu folgern.

Dieser Weg scheint mir in mancher Weise mangelhaft. Ich will nicht näher darauf eingehen, daß er meines Erachtens einige didaktische Nachteile gegenüber dem im folgenden benutzten besitzt; wesentlicher scheinen mir zwei Mängel zu sein, die aufs engste damit zusammenhängen, daß der Begriff der statistischen Wahrscheinlichkeit an die Spitze gestellt wird. *Erstens* tritt dadurch nämlich von Anfang an eine Spezialisierung auf ein bestimmtes Modell ein, indem man an die Spitze des Ganzen eine bestimmte Art der Abzählung setzt. Es leidet darunter die Allgemeinheit der angestellten Betrachtungen, und es wird nicht die Frage beantwortet, wie weit die abgeleiteten Sätze nun eigentlich spezielle Folgerungen gerade dieser oder jener Form des zugrunde gelegten Modells sind oder wie weit sie Anspruch auf Allgemeinheit erheben dürfen. Hierin mögen auch die Schwierigkeiten zum großen Teil ihren Ursprung haben, die die Fermi- und Bose-Statistik dem Anfänger oft bieten, eine Auffassung, die noch vor kurzem sehr entschieden von P. Jordan<sup>2)</sup> betont worden ist.

*Zweitens* wird bei der Bestimmung der statistischen Wahrscheinlichkeit für ein vorgegebenes Modell mehr in die Theorie hineingesteckt, als wirklich beobachtbar ist. Denn zunächst wird aus kombinatorischen Überlegungen

<sup>1)</sup> Vorgetragen auf der Tagung des Gauvereins Hessen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Frankfurt a. M. am 26. Januar 1935. —

<sup>2)</sup> P. Jordan, Statistische Mechanik auf quantentheoretischer Grundlage. Braunschweig 1933. Vgl. den Hinweis im Vorwort, S. IX und die Ausführungen S. 86ff.

die statistische Wahrscheinlichkeit für beliebig viele oder wenige Systeme berechnet, während sich die Beobachtung natürlich stets auf den Grenzfall sehr vieler Systeme beschränkt. Mathematisch findet das seinen Ausdruck in der Anwendung der Stirlingschen Formel<sup>1)</sup>. Es scheint mir nicht ganz den üblichen Grundsätzen physikalischer Deduktion zu entsprechen, wenn man einen Begriff an die Spitze stellt, von dem nur das asymptotische Verhalten überhaupt beobachtbar ist. Auch diese Schwierigkeit soll im folgenden umgangen werden.

2. *Der Ansatz.* Nach dem Gesagten gilt es also, einen anderen Ausdruck an die Spitze der Überlegungen zu stellen. Wir wählen hierzu die Anzahl der Übergänge je Zeiteinheit zwischen zwei Zuständen in einer Gesamtheit. Dieser Ausgangspunkt setzt bereits voraus, daß die Zahl der Systeme groß ist und enthält nichts, was sich prinzipiell der Beobachtung entzieht. Wir folgen nun einem Gedankengang, der teilweise gelegentlich für den speziellen Fall der Fermi-Statistik durchgeführt worden ist<sup>2)</sup>.

Ein System möge eine Reihe diskreter Energiezustände  $E_r$  annehmen können;  $N_r$  sei die Zahl von Systemen, die sich zur Zeit  $t$  im Zustande  $E_r$  befinden. Von einem Zustande  $E_r$  zu einem solchen *anderer* Energie  $E_{r'}$ , kann ein Übergang nur stattfinden durch Wechselwirkung mit einem zweiten System, das gleichzeitig seinen Zustand  $E_s$  in  $E_{s'}$  verändert, derart, daß der Energiesatz gewahrt bleibt:

$$E_r + E_s = E_{r'} + E_{s'}. \quad (1)$$

In der Boltzmann-Statistik ist dann bekanntlich die Anzahl von simultanen Übergängen  $r \rightarrow r'$ ,  $s \rightarrow s'$  in der Zeiteinheit nur abhängig von der Besetzung der Anfangszustände, dagegen nicht von der der Zielzustände:

$$w_{rs}^{r's'} N_r N_s \quad (2a)$$

und für den umgekehrten Prozeß  $r' \rightarrow r$ ,  $s' \rightarrow s$

$$w_{r's'}^{rs} N_{r'} N_{s'}. \quad (2b)$$

<sup>1)</sup> Herr Prof. Bechert machte mich darauf aufmerksam, daß die Stirlingsche Formel für  $N!$  bereits bei Mitnahme des Faktors  $\sqrt{2\pi N}$  für  $N = 2$  bis auf einen Fehler von 4% zutrifft. Dies ist jedoch kein Einwand gegen die hier durchgeführten Überlegungen, da die Mitnahme dieses Faktors bereits zu einer Verletzung des H-Theorems führen würde, wovon man sich leicht z. B. für den Fall der Boltzmann-Statistik durch Ausrechnung von  $dS/dt$  überzeugt. — <sup>2)</sup> L. Nordheim, Proc. Roy. Soc. London (A) **119**, 689, 1928. Ähnliche Gedankengänge auch bei L. Brillouin, Die Quantenstatistik, S. 188–191. Berlin 1931.



Dabei gilt unter sehr allgemeinen Voraussetzungen der quantenmechanische Satz:

$$w_{r's'}^{rs} = w_{rs}^{r's'} = w_{s'r'}^{sr} = w_{sr}^{s'r'} \quad (3)$$

Die Bosesche und Fermische Statistik unterscheiden sich nun dadurch von der Boltzmannschen, daß die Anzahl der Übergänge *außer von den Besetzungszahlen der Anfangszustände auch von denen der Zielzustände abhängt*, und zwar ist statt (2a) der Ausdruck

$$w_{rs}^{r's'} N_r N_s (g_{r'} + \gamma N_{r'}) (g_{s'} + \gamma N_{s'}) \quad (4)$$

zu setzen, wobei man die Bose-Statistik für  $\gamma = +1$ , die Fermi-Statistik für  $\gamma = -1$  erhält.  $g_{r'}$  ist dabei die Anzahl der Zellen von der Energie  $E_{r'}$ .

Wir wollen uns im folgenden in keiner Weise auf eine der drei Statistiken festlegen, sondern wollen an Stelle von (2a) bzw. (4) die Forderung setzen, daß die Abhängigkeit vom Zielzustand durch eine *beliebige* Funktion von dessen anfänglicher Besetzungszahl gegeben sein soll, die wir mit  $f_r(N_r)$  — oder kurz mit  $f_r$  — bezeichnen wollen. Die Anzahl der Übergänge wird dann

$$w_{rs}^{r's'} N_r N_s f_{r'}(N_{r'}) f_{s'}(N_{s'}), \quad (5)$$

und es gilt die Beziehung

$$\frac{dN_r}{dt} = \sum_{r'} \sum_s \sum_{s'} w_{rs}^{r's'} (N_{r'} N_s f_r f_s - N_r N_s f_{r'} f_{s'}),$$

oder, in etwas anderer Schreibweise:

$$\frac{dN_r}{dt} = \sum_{r'} \sum_s \sum_{s'} w_{rs}^{r's'} N_r N_s N_{r'} N_{s'} (\varphi_r \varphi_s - \varphi_{r'} \varphi_{s'}) \quad (6)$$

unter Einführung der, nach Wahl des Modells, bekannten Funktion

$$\varphi_r = \frac{f_r(N_r)}{N_r}. \quad (7)$$

**3. Gleichgewicht.** Als Gleichgewichtsbedingung erhält man die Forderung, daß jeder Summand in (6) verschwindet, d. h. in den vier Variablen  $N_r$ ,  $N_s$ ,  $N_{r'}$ ,  $N_{s'}$  muß die Identität bestehen

$$\varphi_r \varphi_s = \varphi_{r'} \varphi_{s'}. \quad (8)$$

Der Vergleich mit (1) zeigt, daß  $\ln \varphi_r$  eine lineare Funktion der Energie  $E_r$  werden muß, und daraus folgt sofort die Verteilungsfunktion  $N_r = N_r(E_r)$  im Gleichgewichtszustand durch Auflösen der Gleichung

$$f_r(N_r) = N_r e^{-\alpha - \beta E_r}. \quad (9)$$

Die Bestimmung der beiden Konstanten  $\alpha$  und  $\beta$  läßt sich mit Hilfe der Entropie in einer der üblichen Methode durchaus analogen Weise durchführen. Wir gehen dazu über, die Entropie zu berechnen.

4. *Entropie.* Wir definieren die Entropie  $S$  durch zwei Eigenschaften: Sie soll sich erstens *additiv* zusammensetzen aus Funktionen der einzelnen Besetzungszahlen  $N_r$ :

$$S = \sum_r S_r(N_r), \quad (10)$$

und sie soll dem zweiten Hauptsatz genügen:

$$\frac{dS}{dt} \geq 0. \quad (11)$$

Führen wir (10) und (6) in (11) ein, so ergibt sich

$$\begin{aligned} \frac{dS}{dt} &= \sum_r \frac{dS_r}{dN_r} \frac{dN_r}{dt} = \sum_r \sum_{r'} \sum_s \sum_{s'} \frac{dS_r}{dN_r} w_{rs}^{r's'} N_r N_s N_{r'} N_{s'} (\varphi_r \varphi_s - \varphi_{r'} \varphi_{s'}) \\ &= \frac{1}{4} \sum_r \sum_{r'} \sum_s \sum_{s'} w_{rs}^{r's'} N_r N_s N_{r'} N_{s'} (\varphi_r \varphi_s - \varphi_{r'} \varphi_{s'}) \left( \frac{dS_r}{dN_r} + \frac{dS_s}{dN_s} \right. \\ &\quad \left. - \frac{dS_{r'}}{dN_{r'}} - \frac{dS_{s'}}{dN_{s'}} \right). \end{aligned} \quad (12)$$

Dabei ist der letzte Ausdruck durch Addition der vier identischen durch Vertauschung der Summationsindizes entstehenden Ausdrücke gewonnen. Wir setzen weiterhin

$$\frac{dS_r}{dN_r} = \ln \sigma_r; \quad (13)$$

dann wird

$$\frac{dS}{dt} = \frac{1}{4} \sum_r \sum_{r'} \sum_s \sum_{s'} w_{rs}^{r's'} N_r N_s N_{r'} N_{s'} (\varphi_r \varphi_s - \varphi_{r'} \varphi_{s'}) \ln \frac{\sigma_r \sigma_s}{\sigma_{r'} \sigma_{s'}}. \quad (14)$$

Hier sind in jedem Summanden die fünf vor der Klammer stehenden Faktoren positiv. Der Entropiesatz (11) gilt also, wenn jeder Summand positiv ist, für beliebige Werte der sämtlichen in der Summe auftretenden  $N$ -Größen. Es soll also  $\sigma_r$  so bestimmt werden, daß für beliebige Werte der vier Argumente der Ausdruck

$$(\varphi_r \varphi_s - \varphi_{r'} \varphi_{s'}) \ln \frac{\sigma_r \sigma_s}{\sigma_{r'} \sigma_{s'}} \geq 0 \quad (15)$$

wird.

Wir schließen nun so: Physikalische Tatsache ist, daß es nur *einen* Gleichgewichtszustand gibt. Es wird aber  $dS/dt = 0$  sowohl für

$$\varphi_r \varphi_s = \varphi_{r'} \varphi_{s'} \quad (16)$$

als auch für

$$\sigma_r \sigma_s = \sigma_{r'} \sigma_{s'}. \quad (17)$$

Beide Aussagen müssen also gleichbedeutend sein, d. h.  $\sigma_r$  muß die Form haben:

$$\sigma_r = A \varphi_r^k, \quad (18)$$

worin  $A$  und  $k$  beliebige Konstanten sind; aus dem Verbot negativer Werte von (14) folgt  $k > 0$ . Damit wird gemäß (7) und (13) die Entropie selbst:

$$\begin{aligned} S &= \sum_r \int \ln \sigma_r dN_r = \sum_r k \int \ln \frac{f_r}{N_r} dN_r + \ln A \sum_r N_r + B \\ &= k \sum_r \int \ln \frac{f_r}{N_r} dN_r + S_0. \end{aligned} \quad (19)$$

Es bleiben also zwei willkürliche Konstanten frei:  $k$ , d. h. ein Maßstabsfaktor (Boltzmannsche Konstante), der natürlich nur durch Ausführung eines speziellen Experiments bestimmt werden kann, und  $S_0$ , die Entropiekonstante, entsprechend der Tatsache, daß der dritte Hauptsatz nicht aus dem zweiten gefolgert werden kann.

Damit ist eine allgemeine Entropieformel aufgestellt, aus der man leicht die bekannten Entropieformeln für die drei in der Natur realisierten Statistiken herleiten kann durch Spezialisierung auf bestimmte Funktionen  $f_r$ . Man erhält ( $\gamma$  = beliebige Konstante)

1. für  $f_r = \gamma$  die Boltzmann-Statistik mit

$$S = S_0 - k \sum_r N_r \ln N_r,$$

2. für  $f_r = \gamma (g_r - N_r)$  die Fermi-Statistik mit

$$\begin{aligned} S &= S_0 + k \sum \left\{ \int \ln (g_r - N_r) dN_r - \int \ln N_r dN_r \right\} \\ &= S_0 - k \sum_r \{ N_r \ln N_r + (g_r - N_r) \ln (g_r - N_r) \}, \end{aligned}$$

3. für  $f_r = \gamma (g_r + N_r)$  die Bose-Statistik mit

$$S = S_0 - k \sum_r \{ N_r \ln N_r - (g_r + N_r) \ln (g_r + N_r) \}.$$

Frankfurt a. M., Institut für theoretische Physik der Universität  
im Januar 1935.

## Das Intensitätsverhältnis der Hyperfeinstrukturkomponenten der Cäsiumlinie 4555 Å.

Von D. A. Jackson in Oxford.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 14. Dezember 1934.)

In einer vor kurzem erschienenen Arbeit hat Barth<sup>1)</sup> für das Intensitätsverhältnis der beiden beobachteten Hyperfeinstrukturkomponenten der Linie 4555 Å des Cäsiums den Wert 1,41 gefunden. Dies Ergebnis widerspricht dem von mir in einer früheren Arbeit<sup>2)</sup> gefundenen Wert 1,27. Es wird gezeigt, daß der Barthsche Wert einen systematischen Fehler enthalten kann, der ihn um schätzungsweise 0,1 zu hoch erscheinen läßt. Unter Berücksichtigung dieses Umstandes erfordern die Barthschen Intensitätsmessungen nicht mehr den Wert  $5/2$  für den Kernspin des Cäsiums, sondern stimmen gut mit dem für einen Kernspin von  $7/2$  erforderlichen Wert 1,29 überein.

*Die Hyperfeinstruktur der Linie 4555 des Cäsiums.* Die Cäsiumlinie 4555 besteht nach den Beobachtungen aus zwei Komponenten; das ist aber nicht die Struktur der vollständig aufgelösten Linie. Vielmehr wird jede dieser Komponenten durch die Überlagerung von drei nicht aufgelösten Komponenten gebildet; diese unaufgelöste Struktur entsteht durch die Hyperfeinstruktur des Niveaus  $7^2 P_{3/2}$ . Die von der Theorie geforderten Abstände und relativen Intensitäten dieser sechs Komponenten der Linie sind in Fig. 1 dargestellt.

Die Intensitätsverhältnisse sind für einen Kernspin  $7/2$  berechnet und die Abstände der unaufgelösten Komponenten sind aus der Gesamtbreite des  $7^2 P_{3/2}$ -Niveaus abgeleitet; diese wurde aus den Frequenzunterschieden zwischen den beob-

achteten Dublettaufspaltungen der Komponenten der Linie 4555 und der Dublettaufspaltung des  $6 S_{1/2}$ -Niveaus in einer früheren Arbeit<sup>3)</sup> berechnet.

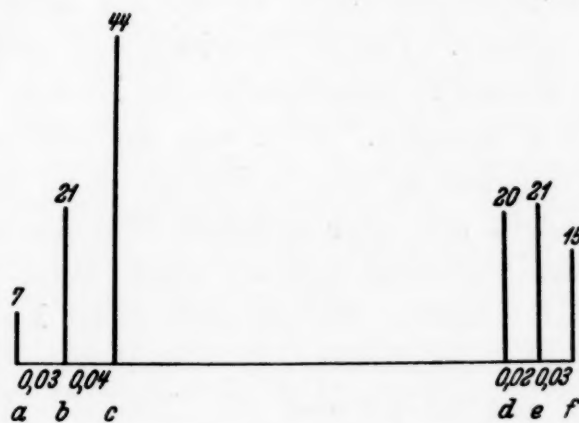


Fig. 1. Hyperfeinstruktur der Cäsiumlinie 4555.

<sup>1)</sup> Hans Barth, ZS. f. Phys. **91**, 272, 1934. — <sup>2)</sup> D. A. Jackson, Proc. Roy. Soc. London (A) **143**, 455, 1934. — <sup>3)</sup> D. A. Jackson, ebenda **147**, 500, 1934.



*Intensitätsmessungen.* Das Intensitätsverhältnis, das Barth messen wollte, war das der Summe der Komponenten  $a, b$  und  $c$  zu der Summe der Komponenten  $d, e$  und  $f$ ; die wirklich ausgeführte Messung war ein Vergleich der Intensitäten der Maxima der beiden unaufgelösten Linienhaufen  $a, b, c$  und  $d, e, f$ . Barth hatte angenommen, daß diese Messung das in Frage stehende Intensitätsverhältnis liefert, was aber natürlich nicht zu stimmen braucht. Es trifft nur dann zu, wenn das verwendete Auflösungsvermögen sehr klein ist gegenüber dem, das zur Auflösung des Linienkomplexes erforderlich wäre. Wäre z. B. das benutzte Auflösungsvermögen gerade so groß, daß die unaufgelöste Struktur sich knapp vor der Auflösung befindet, so wäre das gemessene Intensitätsverhältnis das der stärksten Komponente in jedem Linienkomplex, und daher gleich 44:21 oder ungefähr 2,1:1. Bei abnehmendem Auflösungsvermögen geht das gemessene Intensitätsverhältnis allmählich von diesem Wert zu dem verlangten Wert 1,29:1 über. Diesem letzteren Wert nähert man sich, wenn das Auflösungsvermögen sehr klein wird gegenüber dem, das zur Auflösung der Linienkomplexe erforderlich ist. Man muß also irgendwelche Annahmen über den Zusammenhang zwischen Auflösungsvermögen und gemessenem Intensitätsverhältnis machen und die folgenden Überlegungen geben dazu eine Näherungsmethode.

Ist das Auflösungsvermögen  $R$  gerade groß genug, um die Linienkomplexe aufzulösen, so beträgt das gemessene Intensitätsverhältnis 2,1:1; das ist um 0,8 größer als das der Summen der Bestandteile der beiden Komplexe. Dieser Überschuß (0,8) entsteht, wie oben erklärt wurde, durch das Zusammenziehen der Energie auf die eine Linie in dem stärkeren Komplex. Wird nun das Auflösungsvermögen auf einen Wert  $r$  vermindert, so wird die Energie nicht mehr so stark konzentriert werden, sondern auf einen größeren Wellenlängenbereich verteilt werden; durch diese Verteilung wird der durch Konzentrieren entstandene Überschuß kleiner werden, weil nunmehr dieser Energiebetrag, der vorher über den Wellenlängenbereich  $\lambda/R$  verteilt war, nun über das Gebiet  $\lambda/r$  verteilt ist und infolgedessen sein Einfluß auf das Maximum der Energie im Verhältnis

$$\frac{\lambda/R}{\lambda/r} = \frac{r}{R}$$

vermindert ist. Das beobachtete Intensitätsverhältnis der Maxima des beobachteten Dubletts für einen Kernspin  $I = 7/2$  beträgt daher

$$1,29 + 0,8 \cdot r/R.$$

Diese Schätzung der Abhängigkeit des Intensitätsverhältnisses der Maxima von dem benutzten Auflösungsvermögen beansprucht keine große Genauigkeit; solange aber die Korrektion klein ist, muß der durch sie gelieferte Wert eine gute Näherung darstellen.

$R$  hat ungefähr den Wert  $5 \cdot 10^6$  und das Auflösungsvermögen des von Barth benutzten Stufengitters betrug etwa  $6 \cdot 10^5$ ;  $r/R$  hatte daher ungefähr den Wert  $\frac{1}{8}$ , so daß das beobachtete Intensitätsverhältnis für  $I = \frac{7}{2}$  den Wert 1,39 haben sollte. Der von Barth gefundene Wert 1,41 stimmt hiermit ausgezeichnet überein.

Das Auflösungsvermögen der von mir benutzten Lummer-Gehrcke-Platte war viel kleiner; der theoretische Wert war etwa  $2,5 \cdot 10^5$ ; aber wegen der Kleinheit der Streifen (um die Lichtstärke zu vergrößern, war eine Linse mit kurzer Brennweite zum Abbilden der Streifen auf den Spektrophenspalt benutzt worden) betrug das tatsächliche Auflösungsvermögen nur etwa die Hälfte davon. Die Korrektion ist daher fast zu vernachlässigen, sie beträgt weniger als 0,02.

*Korrektion für Selbstabsorption.* Die von mir und Barth verwendeten Korrekturen wegen Selbstabsorption stimmen nicht ganz überein. Bei mir hatte sich die Korrektion bei  $100^\circ \text{C}$  zu 0,025 ergeben, während Barth bei  $80^\circ \text{C}$  den Wert 0,03 (für das Intensitätsverhältnis 1,26) fand. Der Widerspruch zwischen diesen Zahlen läßt sich weitgehend durch den folgenden Unterschied der Versuchsbedingungen erklären; bei meiner Untersuchung befand sich das Cäsium im unteren Teil des Entladungsrohres und war auf  $100^\circ \text{C}$  erhitzt. Das obere Ende blieb kühl, beobachtet wurde die Mitte der Kapillare. Unter diesen Bedingungen betrug die Dichte des Cäsiumdampfes, dessen Strahlung zur Beobachtung kam, nur die Hälfte des Sättigungswertes. Dagegen war bei der Barthschen Untersuchung das obere Röhrenende höher erhitzt als das untere, so daß der Druck des Cäsiumdampfes in der Kapillare gleich dem am unteren Ende war, und daher für eine gegebene Temperatur doppelt so groß wie in meinem Versuch. Berücksichtigt man dies, so hätte meine Korrektion von 0,025 nach dem Barthschen Korrektionswert 0,05 betragen müssen. Das liefert den Wert 1,29 für das korrigierte Intensitätsverhältnis in genauer Übereinstimmung mit dem für den Kernspin  $I = \frac{7}{2}$  geforderten Wert.

*Diskussion.* Barth bestimmte das Intensitätsverhältnis des Hyperfeinstrukturdubletts der Cäsiumlinie  $4555 \text{ \AA}$  aus acht Messungen, deren Mittel 1,41 ergab. Diese acht Messungen lagen zwischen den Grenzen 1,26 und 1,58, unter ihnen hatten zwei den Wert 1,26. Aus diesen Messungen

läßt sich mit Sicherheit nur schließen, daß der Kernspin  $I$  zwischen  $7/2$  und  $4/2$  liegen muß (entsprechend den Intensitätsverhältnissen 1,29 und 1,50), und der Wert  $7/2$  entsprechend einem Intensitätsverhältnis 1,29 kann nicht als ausgeschlossen angesehen werden. Darüber hinaus wurde oben gezeigt, daß diese Intensitätsmessungen einen systematischen Fehler aufweisen, der sie wahrscheinlich um 0,1 zu hoch erscheinen läßt. Berücksichtigt man das, so liegt der Mittelwert bei 1,31 und stimmt sehr gut mit dem für  $I = 7/2$  verlangten überein.

In einer früheren Arbeit habe ich dasselbe Intensitätsverhältnis gefunden; als Mittel aus etwa 60 Messungen ergab sich  $1,27 \pm 0,02$ . Derselbe Wert ergab sich für die Linie 4593. Es ist daher klar, daß, wenn durch eine genügend große Zahl von Messungen der zufällige Fehler des Mittels auf einen kleinen Betrag herabgedrückt wird und wenn keine systematischen Fehler vorliegen, die Intensitätsverhältnisse der Hyperfeinstrukturdoublette der Cäsiumlinien 4555 und 4593 mit dem Wert 1,286 gut übereinstimmen, den die Theorie für das Kernmoment  $7/2$  fordert. Der Wert  $7/2$  stimmt mit dem von Kopfermann<sup>1)</sup> aus Abstandsverhältnissen in den Hyperfeinstrukturen von Linien des Funkenspektrums gefundenen überein, den auch Cohen<sup>2)</sup> nach der Rabischen Methode der magnetischen Ablenkung von Atomstrahlen ermittelt hat.

---

<sup>1)</sup> H. Kopfermann, ZS. f. Phys. **53**, 437, 1932. — <sup>2)</sup> W. Cohen, Phys. Rev. **46**, 713, 1934.

## Bemerkung zu der vorstehenden Mitteilung von Herrn D. A. Jackson.

Von H. Barth in München.

(Eingegangen am 22. Januar 1935.)

Die von Herrn Jackson vorgeschlagene Erklärung für den Unterschied in unseren Ergebnissen kann aus folgendem Grunde nicht auf meine Messungen angewendet werden:

Das theoretische Auflösungsvermögen des von mir benutzten Stufengitters von  $4,8 \cdot 10^5$  war schon mit Rücksicht auf die Lichtstärke bei weitem nicht voll ausgenützt, wie auch aus der in meiner Arbeit abgebildeten Photometerkurve ersichtlich ist. Die Spaltbreite begrenzte das Auflösungsvermögen auf höchstens  $1,6 \cdot 10^5$ . Dasselbe war also nur unwesentlich größer als das von Jackson für seine Anordnung mit der Lummerplatte angegebene Auflösungsvermögen  $1,25 \cdot 10^5$ .

Wenn auch die Größe des *Kernmomentes* durch die Messung der magnetischen Ablenkung des Atomstrahls inzwischen zu  $7/2$  bestimmt wurde, muß ich für meine Bestimmung des *Intensitätsverhältnisses* der Dublett-Hyperfeinstruktur der Cäsiumlinie  $4555 \text{ \AA}$  nach wie vor das Ergebnis  $V = 1,41$  aufrechterhalten.

---



**Bemerkungen zu der Arbeit:  
„Eine Gerätschaft für genaue Lichtabsorptions-  
messungen mittels Prismenspiegelspektrometer  
und Thermoelement“, von Heinrich Gude<sup>1)</sup>.**

Von **Carl Leiss** in Berlin-Steglitz.

(Eingegangen am 27. Januar 1935.)

Meine seinerzeit in dieser Zeitschrift gemachte Bemerkung<sup>2)</sup>: „Nach dem Aufsetzen des Prismas stellt man die Na-Linie in das Minimum der Ablenkung, indem man diese mit einer Lupe im Austrittsspalt beobachtet“, bezog sich in erster Linie auf die *Kontrolle* der Justierung, damit der mit dem Instrument Arbeitende sicher ist, daß die Einstellungen an der Trommel der Dispersionsschraube auch die richtigen Wellenlängenwerte liefert. — Die einem solchen Spektrometer beigegebenen Prismen (Quarz oder Steinsalz) sind auf besonderen auswechselbaren Tischen montiert, und vor Beginn der Arbeit sollte lediglich geprüft werden, ob die Stellung des Prismas richtig ist. Dabei war vorausgesetzt, daß die übrige Justierung des Instruments unverändert richtig geblieben ist.

Daß die Justiermethode für ein Spiegelspektroskop eine andere wie die eines Linsenspektroskops ist, dürfte wohl allgemein bekannt sein. Der Einbau sämtlicher Einrichtungen in ein geschlossenes Gehäuse geschah in erster Linie deshalb, weil mehrfach der Wunsch geäußert wurde, diese Monochromatoren gleichzeitig auch als *Spektrographen*, insbesondere für das ultraviolette Gebiet zu verwenden. Diese Forderung war leicht zu erfüllen, indem man den Austrittsspalt gegen eine Kassettenlaufbahn auswechselbar einrichtete. Auf diese Weise wurde ein vollwertiger Spektrograph geschaffen, wie ich früher<sup>3)</sup> gezeigt habe.

Der Verfasser meint ferner, daß es durch den Einbau der Optik in ein Gehäuse schwierig sei, „die Grundfläche des Prismas genau gleichlaufend mit der Planspiegelebene zu stellen“. Offenbar liegt hier ein Irrtum vor, denn die Grundfläche, mit der doch wohl die dritte nichtbrechende Fläche des Prismas gemeint wird, ist für die Justierung des Wadsworth-Spiegels

---

<sup>1)</sup> H. Gude, ZS. f. Phys. **93**, 388, 1935. — <sup>2)</sup> C. Leiss, ebenda **39**, 465, 1926.  
— <sup>3)</sup> C. Leiss, ebenda **72**, 825, 1931.

gegen das Prisma nicht maßgebend. Nötig ist, daß die Spiegelebene normal zur Halbierungsebene des brechenden Winkels und parallel der brechenden Kante des Prismas liegt. Angenommen die nichtbrechende Fläche sei nicht genau senkrecht zur Halbierungsebene des brechenden Winkels oder nicht genau parallel der brechenden Kante geschliffen, so würde die von Herrn Gude getroffene Justierung gänzlich unrichtig sein. Auch wenn die nichtbrechende Fläche, wie Gude voraussetzt, genau richtig geschliffen ist, braucht sie nicht in die durch die Spiegelfläche gelegte Ebene zu fallen. Es würde durchaus genügen, wenn nichtbrechende Fläche und Spiegelfläche einander parallel liegen.

---

**Bemerkung zu der Arbeit:  
„Eine Gerätschaft für genaue Lichtabsorptionsmessungen  
mittels Prismenspiegelspektrometer und  
Thermoelement“ von Heinrich Gude in Eberswalde <sup>1)</sup>.**

Von **R. Suhrmann** in Breslau.

(Eingegangen am 30. Januar 1935.)

Zu der obigen Arbeit möchte ich bemerken, daß Herr Dr. Gude sie von Eberswalde aus ohne mein Wissen zum Druck gegeben hat, und daß ich ihm, bevor er am 1. Oktober 1934 das Institut verließ, von einer Veröffentlichung seiner Versuchsergebnisse und Überlegungen abgeraten habe.

*Breslau*, Physikalisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule und der Universität.

---

<sup>1)</sup> ZS. f. Phys. **93**, 388, 1935. (Eingegangen am 8. Dezember 1934.)

---

### Berichtigung

zu der Arbeit: Über eine Deutung der Absorptionsspektren der Moleküle<sup>1)</sup>  
von **P. K. Sen-Gupta** in Kolhapur.

S. 652, Fig. 5 wird Fig. 6 (a).

S. 654, Fig. 6 (a) wird Fig. 6 (b).

S. 654, Fig. 6 (b) wird Fig. 7.

S. 656, Fig. 7 wird Fig. 5.

---

<sup>1)</sup> ZS. f. Phys. **88**, 647—660, 1934.

### Berichtigung

zu der Arbeit: „Über die relativistische Quanten-Elektrodynamik usw.“<sup>1)</sup>  
von **G. Wataghin** in San Paolo.

Auf S. 557, in der Formel (14), muß die untere Integrationsgrenze gleich Null gesetzt werden.

---

<sup>1)</sup> ZS. f. Phys. **92**, 547, 1934.

### Berichtigung

zu der Arbeit: „Das Absorptionsspektrum des NaD“<sup>1)</sup>  
von **E. Olsson**.

S. 210, Zeile 6 von unten, lies  $\varrho = 0,72222 \pm 0,00003$ ;

S. 210, Zeile 5 von unten, lies  $\varrho^2 = 0,52160$ .

S. 210, Zeile 3 und 4 von unten. Dieser Satz fällt weg.

---

<sup>1)</sup> ZS. f. Phys. **93**, 206, 1935.

## Autorenregister.

- Alam, Md. Sharf. Der elektrische Widerstand des Kobalts im longitudinalen Magnetfeld. S. 556.
- Alichanian, A. I. s. Alichanow, A. I.
- Alichanow, A. I., Alichanian, A. I. und Dželepov, B. S. Eine Untersuchung über die künstliche Radioaktivität. S. 350.
- Auwers, O. v. Bemerkung zum Halleffekt von Kupferoxydul. S. 90.
- Bäcklin, Erik. Absolute Wellenlängenbestimmung der  $Al K\alpha_{1,2}$ -Linie nach der Plangittermethode. S. 450.
- Barth, H. Bemerkung zu der vorstehenden Mitteilung von Herrn D. A. Jackson. S. 813.
- Bausch, K. Untersuchung der Schiebegleitung an Zinneinkristallen. S. 479.
- Becker, G. s. Valentiner, S.
- Beutler, H. Über Absorptionsserien von Argon, Krypton und Xenon zu Termen zwischen den beiden Ionisierungsgrenzen  $^2P_{3/2}^0$  und  $^2P_{1/2}^0$ . S. 177.
- Broadway, L. F. Molekularstreuung in Gasen. S. 395.
- Colberg, Rolf. Verwendung und Konstruktion von Drosselspulen zur Messung sehr kleiner Gleichspannungen mit Verstärkern. S. 507.
- Deb, Suresh C. s. Dutta, Arun K.
- Derewjankin, S. s. Jacyna, W.
- Dutta, Arun K. und Deb, Suresh C. Über die spektroskopische Untersuchung der Struktur der Halogenwasserstoffe. S. 127.
- Dželepov, B. S. s. Alichanow, A. I.
- Edlén, Bengt. Beitrag zu den Spektren F III, F II und F I. S. 433.
- Ergänzung zur Analyse der Atompektren von Sauerstoff. S. 726.
- Faessler, A. und Küpferle, G. Das relative Reflexionsvermögen einiger Röntgenspektrometerkristalle. S. 237.
- Farkas, L. und Levy, S. Zur Bemerkung von H. C. Burger und P. H. v. Cittert. S. 427.
- Finkelnburg, W. Bemerkung über die Deutung der kontinuierlichen Spektren von Flammen und Bogenentladungen. S. 201.
- Flügge, S. Zur Herleitung der Grundgleichungen der Statistik. S. 804.
- Füchtbauer, Chr. und Gössler, F. Verschiebung und Verbreiterung hoher Serienglieder des Cäsiums durch Quecksilber und Xenon. Verbreiterung von Kalium durch Argon. S. 648.
- Fünfer, Erwin s. Geiger, H.
- Geiger, H. und Fünfer, Erwin. Die verschiedenen Strahlenarten im Gesamtbild der kosmischen Ultrastrahlung. S. 543.
- Gerö, L. Über den  $A^{1/2}$ -Zustand des CO. S. 669.
- s. Schmid, R.
- Gössler, F. s. Füchtbauer, Chr.
- Gollnow, H. s. Schüler, H.
- Gombás, Paul. Ein Näherungsverfahren zur analytischen Berechnung von Wechselwirkungsenergien atomarer Systeme in der Thomas-Fermischen Theorie. S. 378.



- Gude, Heinrich. Eine Gerätschaft für genaue Lichtabsorptionsmessungen mittels Prismenspiegelspektrometer und Thermoelement. S. 388.
- Guntzsch, Arnold. Über das ultraviolette Bandenspektrum des Magnesiumhydrids und Magnesiumdeutrids. S. 534.
- Haxel, O. Die Kernumwandlungen des Stickstoffs durch rasche  $\alpha$ -Strahlen. S. 400.
- Hedfeld, K. s. Scheib, W.
- Heun, H. s. Wendt, Aug.
- Hilgert, Richard. Vergleichende Messungen an Ultra- und  $\gamma$ -Strahlen mit Ionisationskammer und Zählrohr. S. 589.
- Hippel, A. v. Zur Deutung des ultravioletten Absorptionsspektrums der Alkalihalogenid-Kristalle. S. 86.
- Holst, W. Über die Rotationsstruktur der AlCl-Banden. S. 55.
- Huber, A. Zur Kinetik von Kristallisationsvorgängen. S. 227.
- Hylleraas, Egil A. Zur Konvergenzfrage gewisser Näherungslösungen der „äußeren“ Gleichung des Zweizentrenproblems. S. 582.
- Jackson, D. A. Das Intensitätsverhältnis der Hyperfeinstrukturkomponenten der Cäsiumlinie 4555 Å. S. 809.
- Jacyna (Jacyno), Witold. Die Eigenschaften der reellen Gase auf Grund der thermodynamischen Zustandsgleichung. IV. Die thermodynamischen Funktionen des Heliums. S. 338.
- , Derewjankin, S., Obnorsky, A. und Parfentjew, T. Berichtigung zu der Arbeit: „Zur thermodynamischen Theorie der Zustandsgleichung“. S. 278.
- , —, —, —. Bemerkung zur thermodynamischen Theorie der Zustandsgleichung. S. 348.
- Jaffe, Hans. Eine metallische Verbindung von Lithium mit Ammoniak. Elektrische Leitfähigkeit und galvanomagnetische Effekte. S. 741.
- Jakowlew, K. P. Über die Zertrümmerung des Lithiumatoms durch langsame Protone. S. 644.
- Jánossy, Ludwig s. Kolhörster, Werner.
- Jensen, H. Ergänzung zur Arbeit: Über den Austausch im Thomas-Fermi-Atom. S. 232.
- Bemerkung zur Arbeit von Herrn G. Steensholt: „Über die Stabilität der Ionengitter“. S. 236.
- Jordan, P. Zur Neutrinotheorie des Lichtes. S. 464.
- Kalabuchow, N. Über die Austrittsarbeit der Elektronen aus Metallen in Dielektrika. S. 702.
- Kluge, W. Der spektrale Photoeffekt an kompakten Cäsiumschichten. S. 636.
- Beitrag zur „durchsichtigen“ Photokathode und deren Eignung für elektronenoptische Systeme. S. 789.
- Knauer, Friedrich. Molekularstreuung in Gasen, eine Erwiderung auf die Bemerkung von L. F. Broadway. S. 397.
- Kolhörster, Werner. Höhenstrahlung und Nova Herculis. S. 429.
- und Jánossy, Ludwig. Die Richtungsverteilung koinzidierender Höhenstrahlen in Seehöhe. S. 111.
- Kratzenstein, Marius. Untersuchungen über die „Wolke“ bei Molekularstrahlversuchen. S. 279.
- Krbek, F. v. Wellenmechanik und Kausalität. S. 123.
- Kudar, Hans. Physikalische Grundlagen der Plastik von Hohlspiegelbildern. S. 473.
- Küpferle, G. s. Faessler, A.
- Kuo, Teh-hsin. Berechnung der Strom- und Spannungsverhältnisse eines selbsterregten Parallelwechselrichters. S. 769.
- Leiss, Carl. Bemerkungen zu der Arbeit: „Eine Gerätschaft für genaue Lichtabsorptionsmessungen mittels Prismenspiegelspektrometer u. Thermoelement“, von Heinrich Gude. S. 814.
- Levy, S. s. Farkas, L.
- Liempt, J. A. M. v. und Vriend, J. A. de. Die Schmelzzeit dünner Schmelzsicherungen. S. 100.
- Lotmar, W. Zur Darstellung des Potentialverlaufs bei zweiatomigen Molekülen. S. 528.

- Maier, Eugen. Die Glimmentladung im Gasstrom hoher Geschwindigkeit. S. 65.
- Mandel, H. Über den möglichen physikalischen Sinn der negativen Energie der Elektronen. S. 329.
- Mangler, Werner. Einfluß der Ziehrichtung auf die Zerreißfestigkeit von gezogenem Plattenglas. S. 173.
- Minkowski, R. Die Intensitätsverteilung in druckverbreiterten Spektrallinien. S. 731.
- Mitra, S. M. Über die kontinuierliche Bande des Glycerins. S. 141.
- Mohr, O. Der Einfluß der Sauerstoffbeladung auf das elektrische Verhalten der Ventilschichten von W, Ta, Nb. S. 298.
- Nähring, E. Atomstreuvermögen von Palladium für Kupfer-*K*-Strahlung. S. 197.
- Obnorsky, A. s. Jacyna, W.
- Olsson, E. Das Absorptionsspektrum des NaD. S. 206.
- Berichtigung zu der Arbeit: „Das Absorptionsspektrum des NaD“. S. 816.
- Parfentjew, T. s. Jacyna, W.
- Planck, Max. Zur Theorie der Diffusion von Elektrolyten. S. 696.
- Pogány, Béla. Beobachtungen über die Zeeman-Aufspaltungen von Linien des Krypton I-, Argon I- und Xenon I-Spektrums. (II. Mitteilung.) S. 364.
- Preisach, F. Magnetische Untersuchungen an ausscheidungsfähigen Eisen-Nickel-Legierungen. S. 245.
- Pribsch, Josef A. Druckabhängigkeit des Restionisationsstromes in verschiedenen Gasen. S. 22.
- Purcaru, Ilie C. Beiträge zum Studium über die Natur der oszillierenden Funkenentladung. S. 315.
- Racah, Giulio. Bemerkung zur Arbeit von Herrn Gamow: Empirische Stabilitätsgrenzen von Atomkernen. S. 704.
- Ramsauer, C. Bemerkung zu der Arbeit: „Versuche über die künstlich erzeugten Positronen“ von E. Rupp in Berlin-Reinickendorf. S. 432.
- Rao, B. S. Madhava. Über die ein mechanisches System betreffenden Theoreme von Liouville und Stäckel. S. 320.
- Reichenbach, Hans. Bemerkung zu H. Blumes finiter Wahrscheinlichkeitsrechnung. S. 792.
- Reinsberg, C. Zur Theorie der Druckverschiebung der Spektrallinien in der Nähe des Serienendes. S. 416.
- Reiss, Karl Hans. Über eine neuartige lichtelektrische Apparatur, speziell zur Untersuchung von Lichtzählern. S. 411.
- Rupp, E. Bemerkung zu der Arbeit „Versuche über die künstlich erzeugten Positronen“. S. 278.
- Russ, E. Fr. Der Induktionsofen ohne Badbewegung beispielsweise zum Schmelzen von Leichtmetallen. S. 220.
- Schaffernicht, W. Über die Umwandlung von Lichtbildern in Elektronenbilder. S. 762.
- Scheib, W. und Hedfeld, K. Berichtigung zu unserer Arbeit: Die Rotations-schwingungsbande der Blausäure bei 10 381 Å. S. 428.
- Schmellenmeier, Heinz. Studien über die Strahlung der Resonanzlinien der Natriumentladung und die Schaffung einer absoluten Lichteinheit. S. 705.
- Schmid, R. und Gerö, L. Über die  $B^1\Sigma \rightarrow A^1\Pi$ - und  $C^1\Sigma \rightarrow A^1\Pi$ -Banden des Kohlenoxyds. S. 656.
- Schmoller, F. v. Untersuchungen über den Matteucci-Effekt. S. 35.
- Über unsymmetrische Rechteckschleifen bei zirkularer Magnetisierung. S. 52.
- Schopper, Erwin. Neubestimmung der elektrischen Elementarladung. S. 1.
- Schüler, H. und Gollnow, H. Über eine lichtstarke Glimmentladungsröhre zur spektroskopischen Untersuchung geringer Substanzmengen. S. 611.
- Seeliger, R. und Sommermeyer, K. Bemerkung zur Theorie der Kathodenzerstäubung. S. 692.
- Sen-Gupta, P. K. Berichtigung zu der Arbeit: Über eine Deutung der Absorptionsspektren der Moleküle. S. 816.
- Sitte, Kurt. Zur Theorie der Diffusion von Elektrolyten. Bemerkungen zu der vorstehenden Arbeit von M. Planck. S. 698.
- Smekal, Adolf. Bemerkungen zu einer Veröffentlichung von A. W. Stepanow. S. 125.

- Smekal, Adolf. Eine neue Translationsbedingung. S. 166.
- Sommermeyer, K. s. Seeliger, R.
- Steck, Max. Die Massenvariabilität aus der Hypothese von de Broglie. S. 634.
- Steensholt, G. Bemerkung über die Polarisierbarkeit des Wasserstoffmoleküls. S. 620.
- Stierstadt, O. Kristallstruktur und elektrische Eigenschaften. V. Die Leitfähigkeitsflächen des Wismutkristalls (2. Teil). S. 676.
- Suhrmann, R. Bemerkung zu der Arbeit: „Eine Gerätschaft für genaue Lichtabsorptionsmessungen mittels Prismenspiegelspektrometer und Thermoelement“ von Heinrich Gude in Eberswalde. S. 815.
- Trumpy, B. Raman-Effekt und freie Drehbarkeit. S. 624.
- Valentiner, S. und Becker, G. Über Heuslersche Legierungen. S. 629.
- Über das System Nickel—Mangan. S. 795.
- Volz, Helmut. Über die Trennschärfe von Zählansordnungen. S. 539.
- Vriend, J. A. de s. Liempt, J. A. M. v.
- Wataghin, G. Berichtigung zu der Arbeit: „Über die relativistische Quanten-Elektrodynamik usw.“ S. 816.
- Weisskopf, V. Über die Polarisation der Elektronen bei der Streuung an Kristallen. S. 561.
- Wendt, Aug. und Heun, H. Eine neue Methode zur quantitativen Emissionsspektralanalyse. S. 92.
- Wirtz, Karl. Querschnittsabhängigkeit der ZerreiBfestigkeit homogener Glasstäbe. S. 292.
- Wolff, Heinz. Richtungsabhängigkeit des Translationsmechanismus von Steinsalzkristallen in höheren Temperaturen. S. 147.
- Worobjew, A. Über den elektrischen Durchschlag von röntgenisiertem Steinsalz bei Beleuchtung. S. 269.
- Zirkler, Joh. Studie mit ThC''. S. 477.

